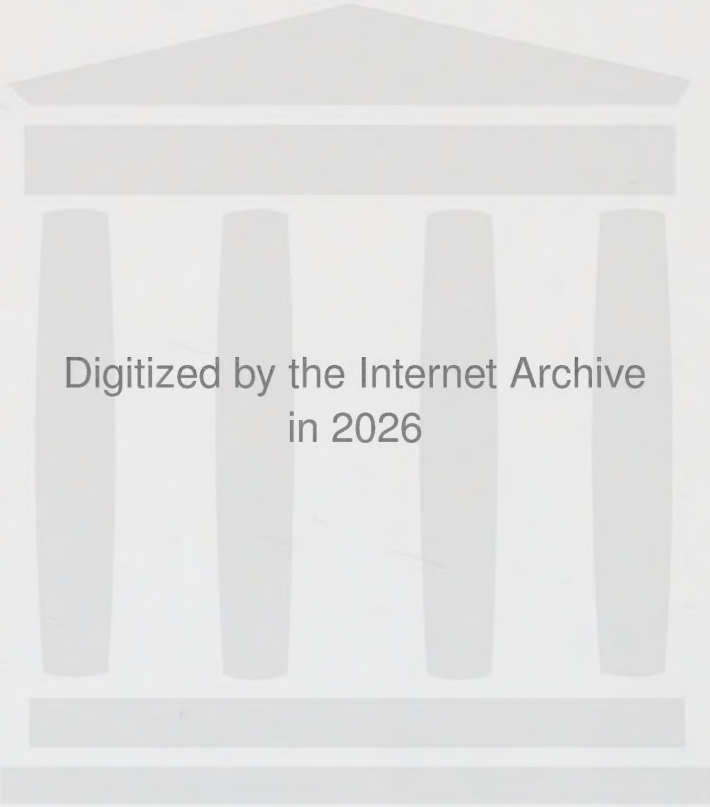


ELEKTROCYCLISCHE REAKTIONEN
VON O-CHINODIMETHANEN

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Abteilung Chemie
an der Ruhruniversität Bochum

vorgelegt von
Heinz-Jürgen Klewer
aus Unna
Bochum 1979



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546403_0039

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 1976 bis März 1979 im Institut für Organische Chemie I der Ruhruniversität Bochum durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. W. R. Roth danke ich für das Thema dieser Arbeit und die Unterstützung bei ihrer Durchführung.



Referent:

Prof. Dr. W. R. Roth

Korreferent:

Prof. Dr. W. Kirmse

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Oktober 1979

Inhaltsverzeichnis

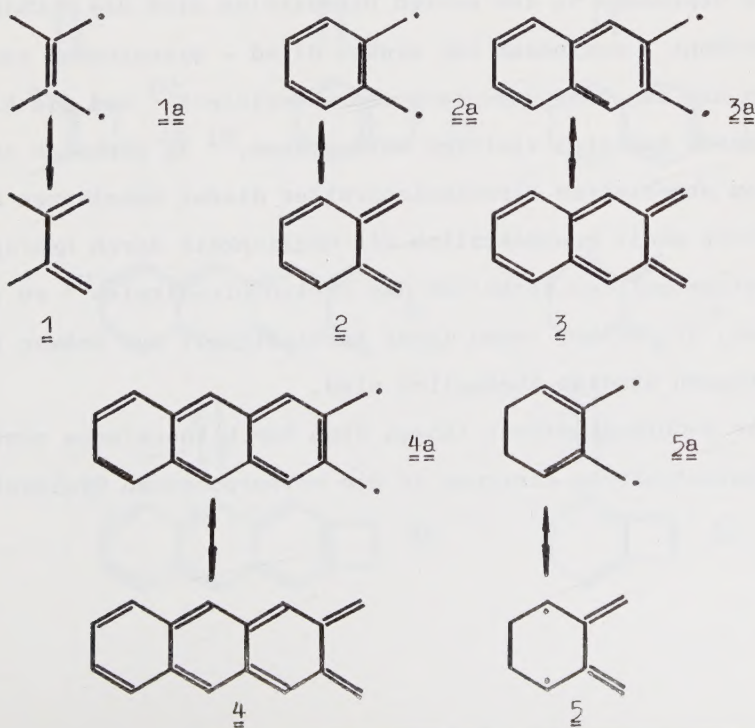
	Seite
1. Einleitung	1
2. Isoinden $\rightleftharpoons$ Benzobicyclo[2.1.0] pent-2-en- gleichgewicht	5
2.1. Grundkörper	5
2.2. Versuche zur Synthese des 5-Methyl-5-cyano- benzobicyclo [2.1.0] pent-2-ens	9
2.2.1. Synthese durch Enthalogenisierung	9
2.2.2. Synthese durch Enolisierung	13
2.2.3. Synthese durch photochemische Oxidation	24
2.3. Diskussion	25
3. Thermolyse des Benzobicyclo [2.2.0] hex-2-ens	27
3.1. Synthese von Benzobicyclo [2.2.0] hex-2-en	27
3.2. Thermolyse von Benzobicyclo [2.2.0] hex-2-en	30
4. Thermolyse von 2,3-Naphthobicyclo [2.2.0] hex- 2-en	39
4.1. Synthese des 2,3-Naphthobicyclo [2.2.0] hex- 2-en	39

	Seite
4.2. Thermolyse des 2,3-Naphthobicyclo[2.2.0]- hex-2-ens	49
5. Diskussion	56
6. Zusammenfassung	62
7. Beschreibung der Versuche	63
8. Literaturverzeichnis	106
Anhang	113

1. Einleitung

o - Chinodimethane stellen ideale Substrate dar, um die Chemie der Diradikale zu untersuchen.

Wie die Resonanzstrukturen 2a - 4a erkennen lassen, muß hier mit zunehmender Anellierung eine immer größer werdende Resonanzenergie geopfert werden, um die Diradikalstruktur zu vermeiden. Endglieder sind auf der einen Seite das 2,3-Dimethylen-cyclohexa-1,4-diyl (5), das nur noch als Diradikal formuliert werden kann^{1,2,3)} und auf der anderen Seite das 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien (1), dessen Diradikalstruktur ein zu vernachlässigendes Gewicht besitzt:⁴⁾



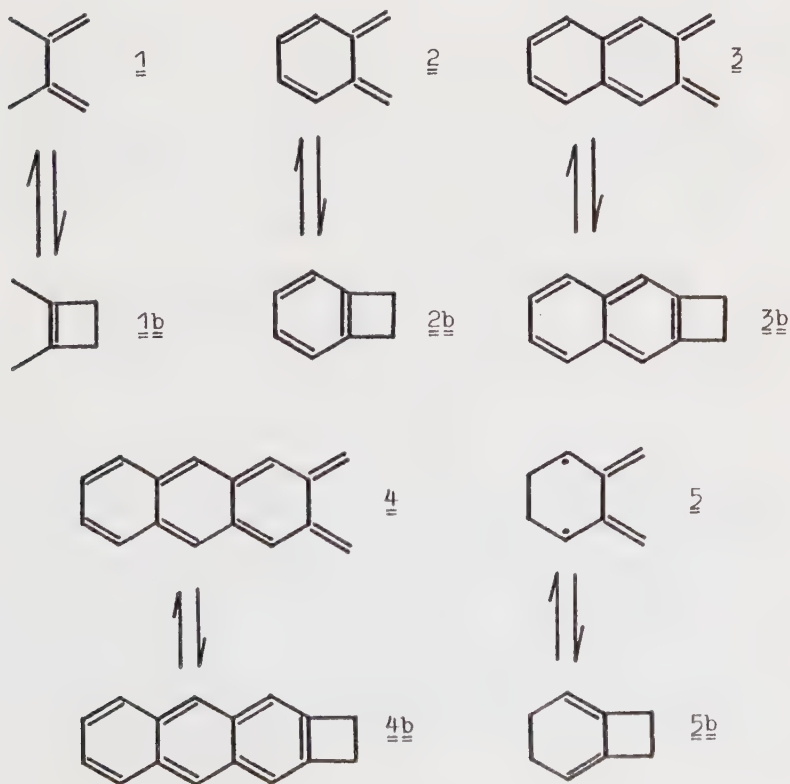
Die o-Chinodimethane stellen demnach Brückenglieder zwischen den echten Diradikalen mit halbbesetzten, energiegleichen obersten Molekülorbitalen auf der einen und den normalen Molekülen auf der anderen Seite dar. Solche Substanzen werden als Diradikaloide bezeichnet und sind dadurch gekennzeichnet, daß die LUMO - HOMO - Separation klein ist⁵⁾, wobei der Diradikalcharakter eine unmittelbare Funktion des Energieunterschiedes zwischen den Grenzorbitalen ist. Wie quantenmechanische Rechnungen ergeben haben, wird dieser Energieunterschied mit zunehmender Anellierung kleiner⁶⁾ und der Diradikalcharakter entsprechend größer, was in Übereinstimmung mit dem oben gegebenen Grenzstrukturargument steht.

Im Gegensatz zu den echten Diradikalen sind die o-Chinodimethane - zumindest ihr erstes Glied - hinreichend stabil, so daß es spektroskopisch charakterisiert⁷⁾ und die Kinetik seiner Reaktion verfolgt werden kann.⁸⁾ Im Hinblick auf den abgestuften Diradikalcharakter dieser Substanzen besteht damit grundsätzlich die Möglichkeit durch Extrapolation auf das Verhalten des echten Diradikales⁹⁾ zu schließen, die selbst wegen ihrer Kurzlebigkeit nur schwer einem genauen Studium zugänglich sind.

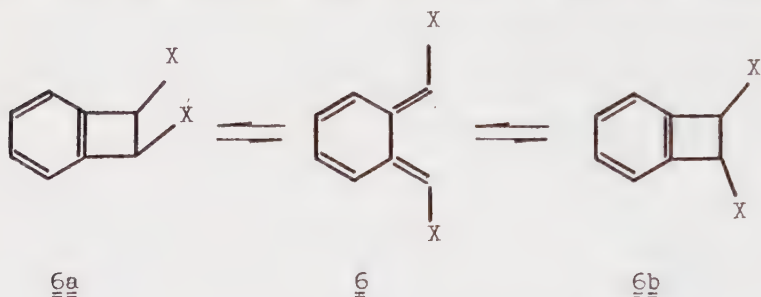
Die o-Chinodimethane lassen sich durch thermische sowie photochemische Anregung in die entsprechenden Cyclobuten-

derivate überführen,¹⁰⁾ wobei das Gleichgewicht mal auf der einen, mal auf der anderen Seite liegt. Das Energieprofil dieser Reaktion ist für den Grundkörper eingehend untersucht worden.¹¹⁾

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, das Energieprofil für das System $\underline{2} \rightleftharpoons \underline{2b}$ mit dem der höher annellierten o - Chinodimethane zu vergleichen.



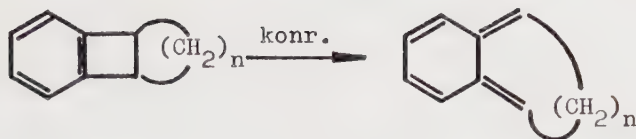
Für die Einstellung des o - Chinodimethan $\rightleftharpoons$ Benzocyclobutengleichgewichtes stehen grundsätzlich zwei Reaktionswege zur Verfügung. Einmal kann die Reaktion einen konrotativen, des anderen einen disrotativen Verlauf nehmen.



Für eine vergleichende Untersuchung der elektrocyclischen Reaktion der o - Chinodimethane ist es notwendig zwischen diesen Reaktionswegen zu differenzieren.

Mir war die Aufgabe gestellt, den disrotativen Weg zu untersuchen.

Um eine solche Reaktionsweise bei der Öffnung der Cyclobutenderivate sicherzustellen, bietet es sich an, von verbückten Derivaten auszugehen, die bei hinreichend kleiner Brückenlänge nur disrotativ erfolgen kann. Das bei einer konrotativen Reaktion resultierende cis,trans - Dien ist bei kleinen Ringen ($n < 8$) so energiereich, daß dieser Reaktionsweg, obwohl er aufgrund der Orbitalsymmetrie begünstigt ist, nicht mehr zum Zuge kommt.



2. Isoinden $\rightleftharpoons$ Benzobicyclo [2.1.0] pent-2-en - Gleichgewicht

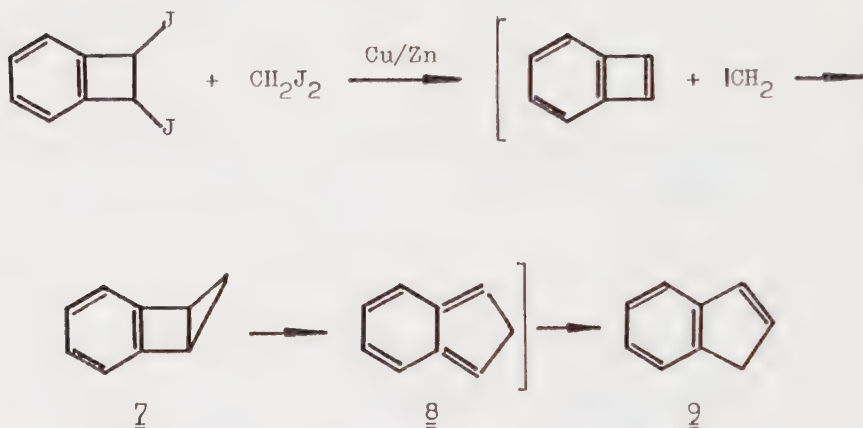
2.1. Grundkörper

Das strukturell einfachst verbrückte Benzocyclobuten ist das Benzobicyclo [2.1.0]pent-2-en (7), das bei einer disrotativen Ringöffnung in das Isoinden (8) übergehen sollte.

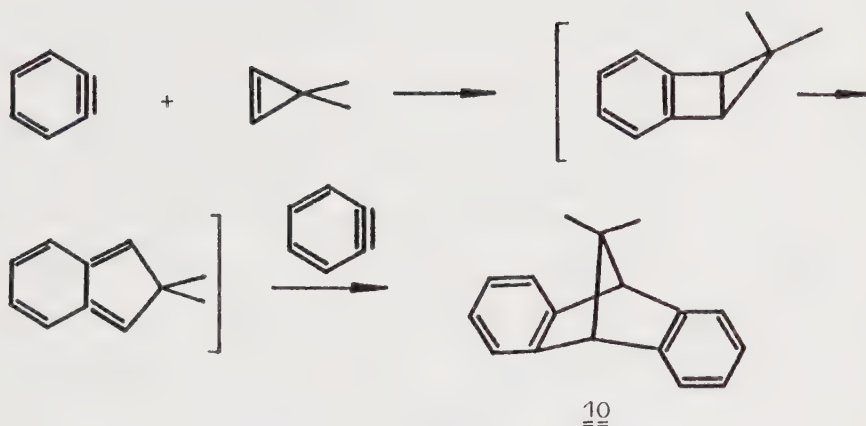


In der Literatur sind verschiedene Versuche zur Darstellung des Bicyclus 7 beschrieben. Tanida¹²⁾ berichtet, daß bei der Umsetzung von Dijodbenzocyclobuten mit Methylenjodid in Gegenwart von aktiviertem Kupfer nur Inden erhalten wird. Er postulierte, daß der intermediär gebildete Bicyclus 7 unter den Reaktionsbedingungen eine Ringöffnung zum Isoinden

erfährt, das dann durch 1,5 - Wasserstoffverschiebung das beobachtete Inden (9) liefert.



Ein zweiter Versuch wurde von Berson¹³⁾ berichtet, der bei der Umsetzung von Dehydrobenzol mit Dimethylcyclopropen das Dibenzonorbornadienderivat 10 isolierte. Auch hier wird angenommen, daß der primär gebildete Bicyclus 7 unter den Reaktionsbedingungen eine Ringöffnung erfährt, und daß durch Addition von einem zweiten Molekül Dehydrobenzol an das gebildete Isoinden das beobachtete Produkt 10 entstanden ist.



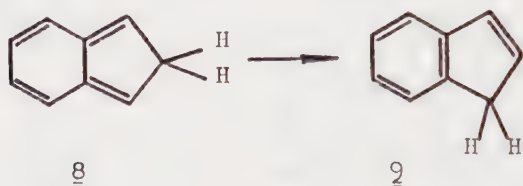
Die in den obigen Versuchen postulierte hohe Labilität des Bicyclus 7 ist überraschend, wenn man bedenkt, daß das Bicyclo[2.1.0]pent-2-en (11) selbst eine Aktivierungsschwelle



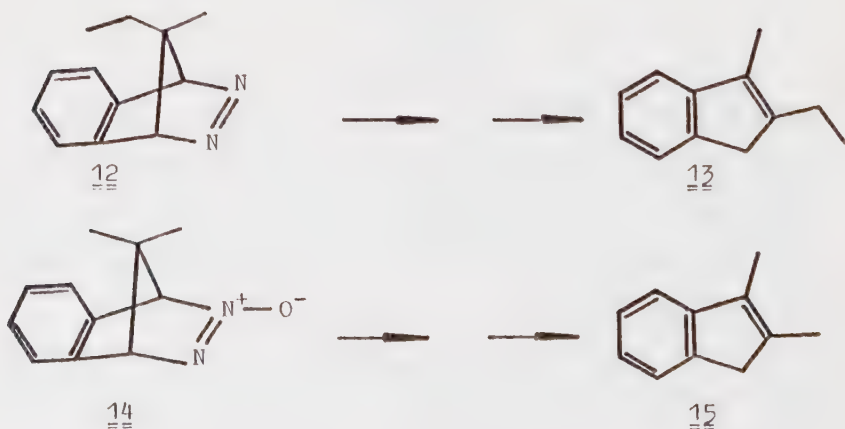
von 26,3 kcal/mol für seine Ringöffnung zu Cyclopentadien¹⁴⁾ besitzt und im Bicyclus 7 bei der analogen Reaktion die Resonanzenergie des Benzols geopfert werden muß, was eine substantielle Vergrößerung der Aktivierungsschwelle bedeuten sollte.

Die Chemie des Isoindens und zahlreicher seiner Derivate ist eingehend untersucht worden.^{15,16,17,18)} Die für unsere

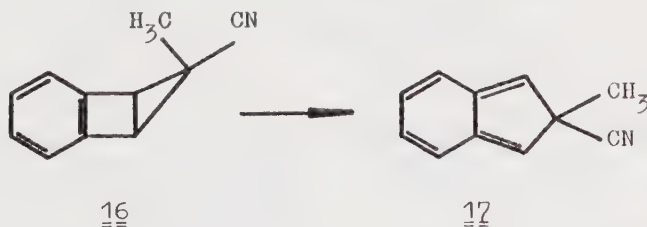
Untersuchung wichtigste Reaktion ist die sehr leicht verlaufende 1,5-Wasserstoffverschiebung zu Inden (9), für die



eine Aktivierungsenergie von ca. 12 kcal/mol abgeschätzt¹⁹⁾ wurde. Versuche, diese Reaktion durch Einführen geminaler Alkylgruppen zu unterbinden, gelangen nicht. So berichtet Mießen²⁰⁾, daß der Zerfall der Diazaverbindung 12 das Inden 13 liefert, und Dolbier²¹⁾ beobachtet eine analoge Reaktion beim Abbau des N-Oxids 14.



Günstigere Voraussetzungen zum Studium des Gleichgewichtes $\underline{7} \rightleftharpoons \underline{8}$ sollte das 5-Cyano-5-methylsubstituierte Derivat $\underline{16}$ mitbringen. Hoffmann sowie Günther²²⁾ haben darauf hingewiesen, daß π -Akzeptoren die Öffnung eines Cyclopropanringes erschweren, wogegen π -Donatoren einen umgekehrten Einfluß ausüben. In diesem Sinn sollte eventuell eine Chance bestehen, das Bicyclopentenderivat $\underline{16}$ zu fassen und die Kinetik seiner Ringöffnung zu dem Isoindenderivat $\underline{17}$ zu untersuchen.

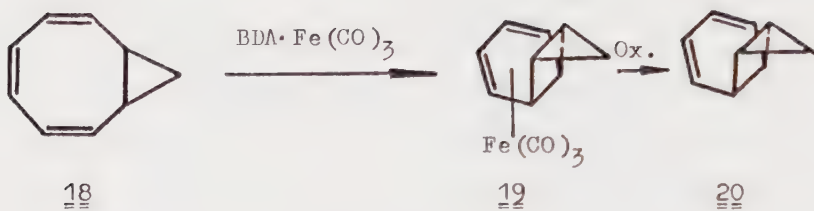


2.2. Versuche zur Synthese des 5-Methyl-5-cyano-benzobicyclo[2.1.0]pent-2-en

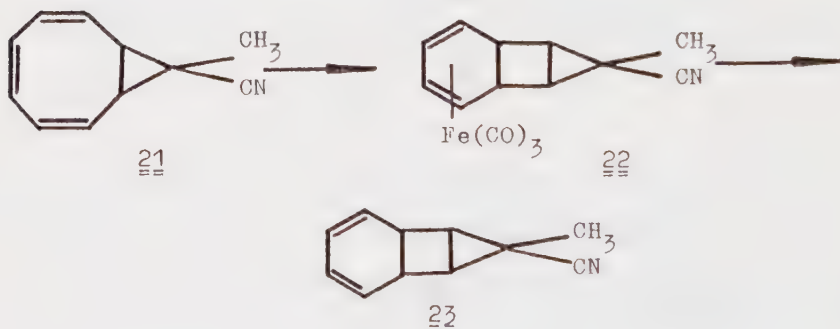
2.2.1. Synthese durch Enthalogenierung

Brookhardt²³⁾ hatte gezeigt, daß die Komplexierung des Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-triens ($\underline{18}$) unter dem Einfluß von Benzalacetoneisentricarbonyl zum Eisentricarbonylkomplex des Tricyclo[4.3.0.0^{7,9}]nona-2,4-diens ($\underline{19}$) führt, aus dem er oxidativ bei -20°C den Tricyclus $\underline{20}$ in Freiheit

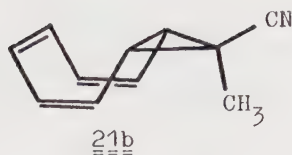
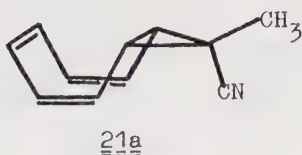
setzen konnte.



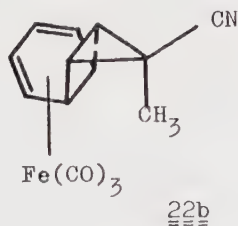
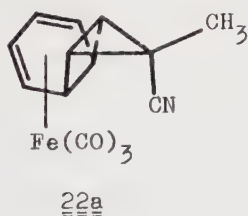
In Analogie hierzu sollte es möglich sein, ausgehend von dem 9-Methyl-9-cyano-bicyclo [6.1.0]nona-2,4,6-trien (21) den Tricyclus 23 zu synthetisieren.



Klärner²⁴⁾ hatte die Darstellung des Nitrils 21 beschrieben und gezeigt, daß die Diastereomeren dieser Verbindung 21a und 21b chromatographisch getrennt werden können.



Beide Isomeren werden bei 70 °C mit $\text{BDA} \cdot \text{Fe}(\text{CO})_3$ unter Argon umgesetzt. Während 21a praktisch quantitativ in den Komplex 22a übergeht, gelingt die analoge Reaktion mit 21b nur in mäßiger Ausbeute (16%).

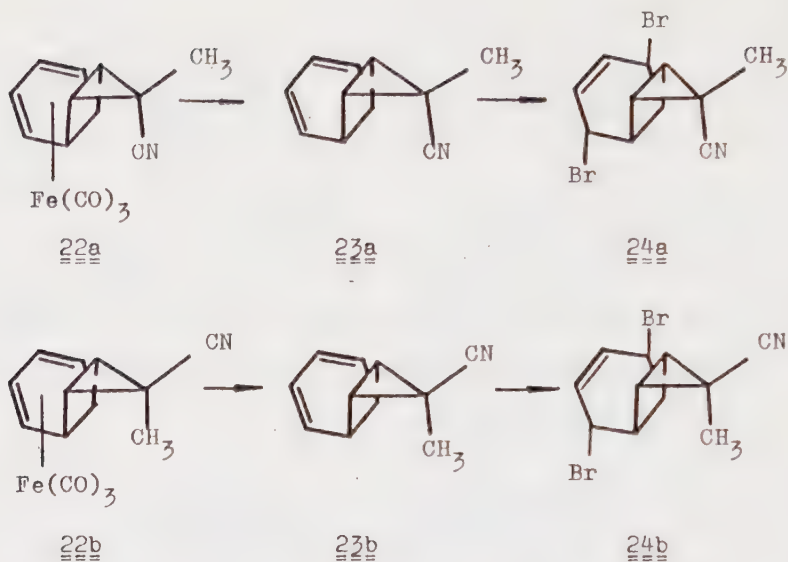


Obwohl noch überschüssiges Trien (80% reisoliert) im Reaktionsgemisch vorliegt, ist eine Ausbeutesteigerung durch längere Reaktionszeiten nicht zu erreichen.

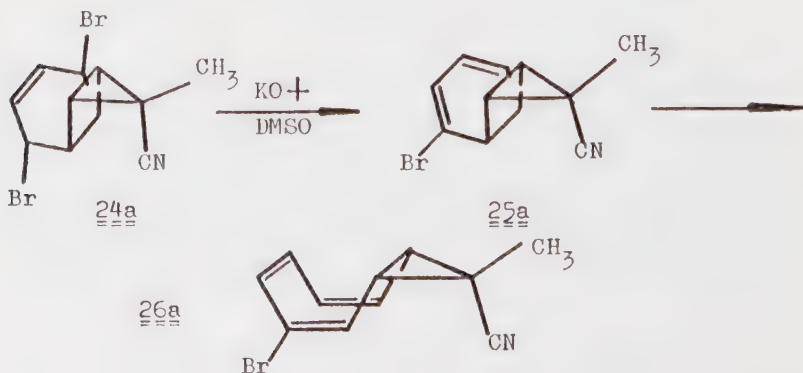
Die Komplexe 22a und 22b werden mit Ce^{IV} -nitrat in Aceton-Wasser bei -20 °C oxidativ gespalten.

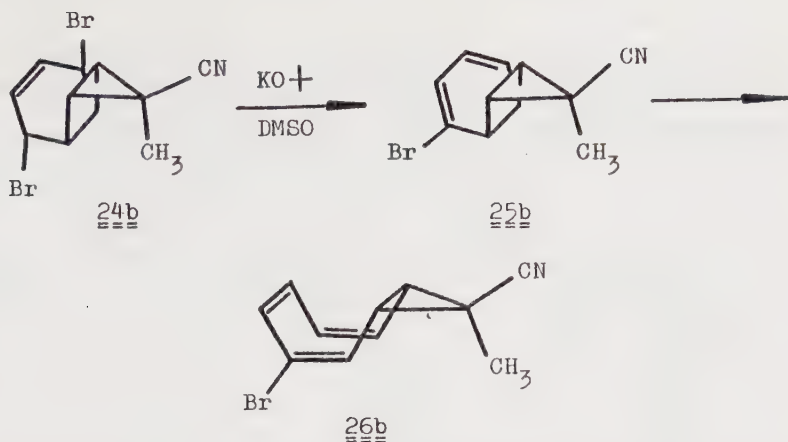
In Anbetracht ihrer hohen thermischen Labilität²⁵⁾ wurden die resultierenden Kohlenwasserstoffe sofort bei -60 °C bromiert.

Die hierbei erhaltenden Dibromide 24a bzw. 24b wurden NMR-spektroskopisch als die trans-Isomeren identifiziert.



Eine Aromatisierung dieser Dibromide durch Behandlung mit Kalium-tert.-butanolat/DMSO gelang nicht. Es wurden immer nur die Monobromverbindungen 25a bzw. 25b erhalten, die unter drastischen Reaktionsbedingungen (25°C) sich in die entsprechenden Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-triene 26a bzw. 26b umlagerten.²⁶⁾





Eine Abwandlung der Eliminierungsbedingungen führte ebenfalls nicht zum Ziel.

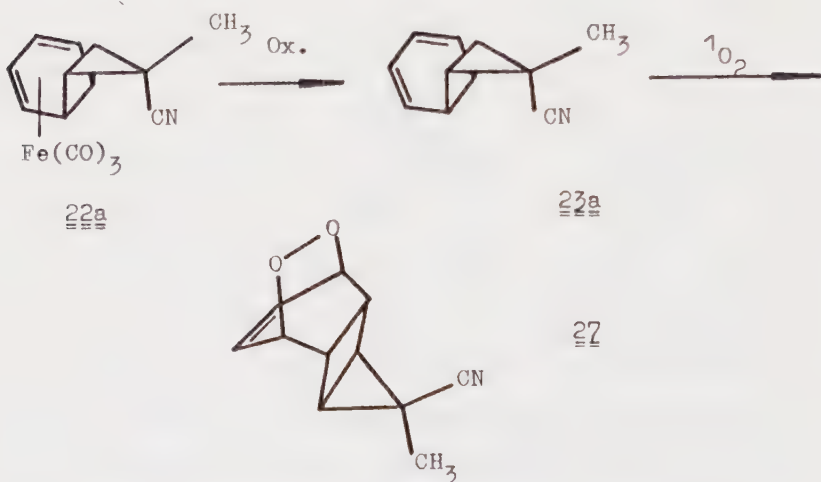
Durch Zudosieren der Bromide 24 zu einer auf 50 °C vorgewärmten Kalium-tert.-butanolat/DMSO - Lösung und Abziehen der Eliminierungsprodukte im Vakuum wurde ebenfalls nur das Monobromid 26 erhalten:

Zum gleichen Ergebnis führte auch die Eliminierung mit Kaliumhydrid in Trimethyldiamin²⁷⁾ sowie mit Kaliumamid in Di-n-butyläther.

2.2.2. Synthese durch Enolisierung

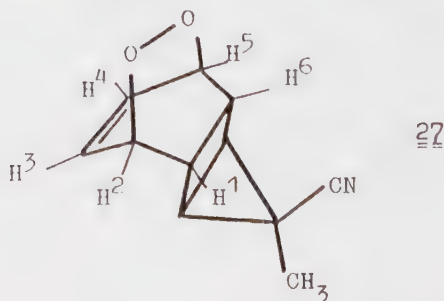
Die Aromatisierung von 23 sollte nun durch Enolisierung eines entsprechenden Diketons versucht werden. Hierzu wurde der Eisentricarbonylkomplex 22a wie oben beschrieben oxidativ gespalten und die Methylenchloridlösung des Diens 23a bei

-20 °C durch sensibilisierte Bestrahlung mit Sauerstoff²⁸⁾
in das Peroxid 27 überführt.



Die Struktur des Peroxids ist durch seine spektroskopischen Daten gesichert. Das charakteristische NMR-Spektrum ist in Abbildung 1 wiedergegeben.

Man beobachtet ein Quartett bei tiefem Feld ($\delta = 6,83$ ppm). Es wird den Protonen H^3 und H^4 zugeordnet, während die



Wasserstoffe H^2 und H^5 eine zusätzliche Aufspaltung durch die benachbarten Wasserstoffe H^1 und H^6 erfahren und als Multiplett bei $\delta = 4,8$ ppm erscheinen.

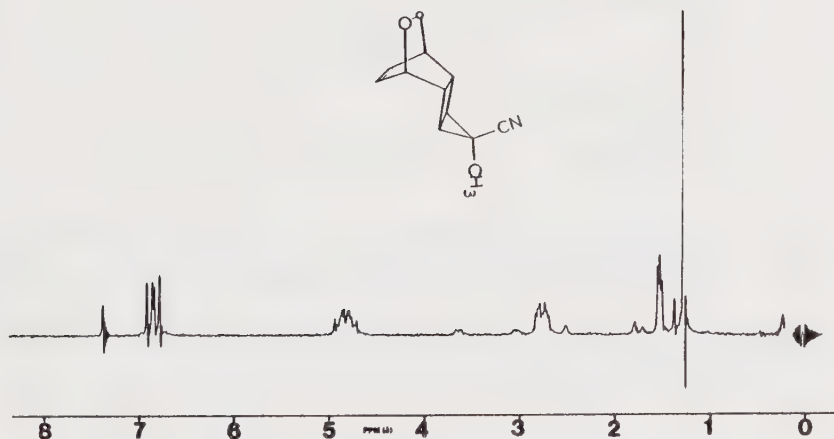


Abbildung 1: 1H -NMR-Spektrum von syn-4-Cyano-4-methyl-10,11-dioxa-tetracyclo[5.2.2.0.2,6]undec-8-en (27), ($CDCl_3$, innerer Standard: TMS, 60 MHz)

Die Brückenkopfwasserstoffe H^1 und H^6 erscheinen im Spektrum von 27 bei $\delta = 2,75$ ppm. Die Cyclopropanwasserstoffe haben

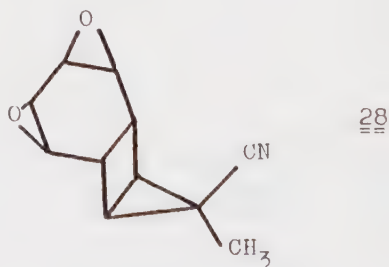
eine Lage von $\delta = 1,50$ ppm. Die Methylgruppe ist bei $\delta = 1,27$ ppm zu erkennen.

Für den Nachweis der Peroxidgruppe ist das Massenspektrum von zentraler Bedeutung. Von diesem bemerkenswert stabilen Peroxid 27 beobachtet man neben dem Molekülpeak (m^+/e : 189) eindeutig den Verlust von O_2 .

Im Einklang mit der vorgeschlagenen Struktur für 27 steht auch das IR-Spektrum.

Charakteristisch ist die Nitrilbande bei 2240 cm^{-1} .

Bei der chromatographischen Aufarbeitung von 27 wird als Nebenprodukt (8%) eine Substanz 28 isoliert, der aufgrund ihrer spektroskopischen Eigenschaften die Struktur eines Diepoxides zugesprochen wird.



Das NMR-Spektrum, Abbildung 2, zeigt fünf Signale: jeweils ein angedeutetes Dublett bei $\delta = 3,60$ ppm und $\delta = 2,95$ ppm (je 2 H, "innere" und "äußere" Wasserstoffe an den Epoxid-

gruppierungen), des weiteren drei Singulets bei $\delta = 2,38$ ppm (2 H, Wasserstoffe am [4.3.0]- Brückenkopf), $\delta = 1,75$ ppm (2 H, Cyclopropanwasserstoffe) und bei $\delta = 1,35$ ppm (3 H, Methylgruppe).

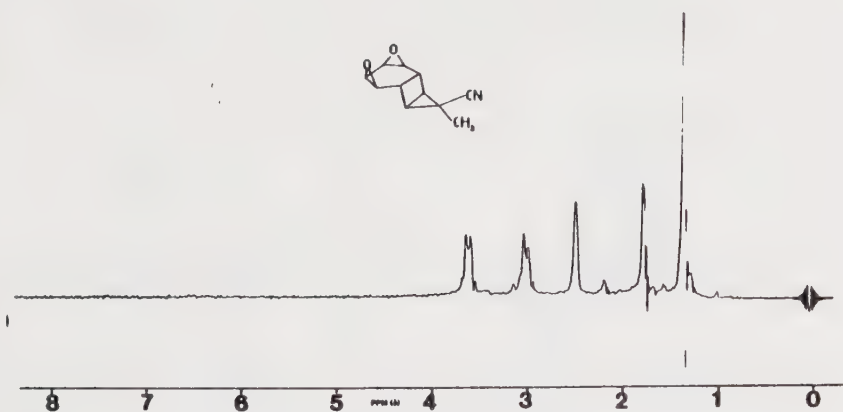
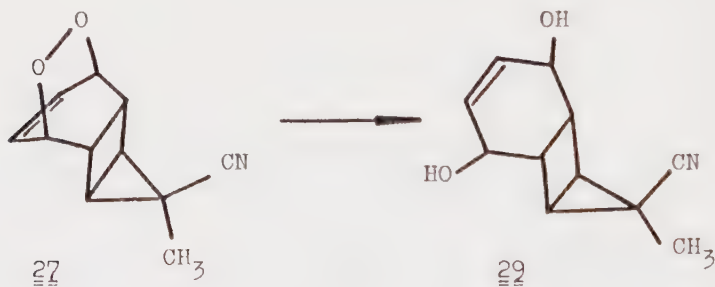


Abbildung 2: ^1H -NMR-Spektrum von syn,syn-10,11-Dioxa-syn-9-cyano-9-methyl-pentacyclo[4.3.0.^{1,6,0,7,8}-o.^{2,3,4,5}]undecan (28), (CDCl_3 , innerer Standard: TMS, 60 MHz)

Das IR-Spektrum von 28 zeigt Banden bei 2230, 950 und 750 cm^{-1} .

Für die Bildung von 28 könnte eine säurekatalysierte Umlagerung des Peroxids unter den Aufarbeitungsbedingungen in Betracht kommen.

Beim Behandeln des Peroxids 27 mit Thioharnstoff²⁹⁾ in Methanol wird das erwartete Diol 29 erhalten, dessen Struktur eindeutig aus den spektralen Daten hervorgeht.



Im NMR-Spektrum von 29, Abbildung 3, sind die charakteristischen Signale dieser Verbindung zu erkennen.

Neben dem Quartett, das für die beiden olefinischen Wasserstoffe bei $\delta = 6,27$ ppm steht, sieht man die Allylwasserstoffe als Multiplett, deren mittlere Lage bei $\delta = 4,15$ ppm ist. Die OH - Wasserstoffe erscheinen bei $\delta = 3,6$ ppm. Die drei verbliebenen Singulettts sind den Brückenkopfwasserstoffen bei $\delta = 2,40$ ppm, den Cyclopropanwasserstoffen bei $\delta = 1,43$ ppm und der Methylgruppe bei $\delta = 1,20$ ppm zuzuschreiben.

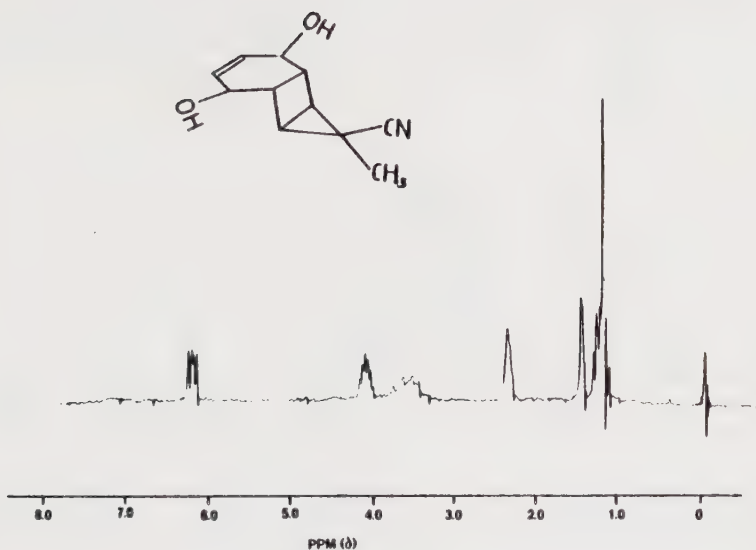
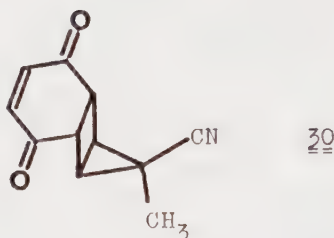


Abbildung 3: ¹H-NMR-Spektrum von cis-exo-2,5-Dihydroxy-syn-8-cyano-8-methyl-tricyclo[4.3.0.0^{7,9}]-nona-2-en (29), (CDCl₃, innerer Standard: TMS, 60 MHz)

Im Einklang mit der NMR-Untersuchung stehen das IR-Spektrum mit Banden bei 3400, 2230, 1150 und 1050 cm⁻¹ sowie das Massenspektrum mit dem Molekülpeak (m⁺/e = 191).

Durch Oxidation des Diols 29 mit aktiviertem Mangandi-oxid³⁰⁾ konnte das erwartete tricyclische Diketon 30 erhalten werden.



Die Struktur dieser Verbindung ergibt sich wieder aus den spektralen Daten.

Im NMR-Spektrum (Abbildung 4) von 30 erscheinen vier Signale (Singulettts) im Intensitätsverhältnis von 2:2:2:3. Für das Signal bei $\delta = 6,92$ ppm sind die zwei olefinischen Protonen verantwortlich. Die Brückenkopfwasserstoffe des [4.3.0]- Systems geben zu dem Signal bei $\delta = 3,15$ ppm Anlaß. Die Cyclopropanwasserstoffe bei $\delta = 2,18$ ppm zeigen eine Verschiebung zu tiefem Feld im Vergleich mit dem Diol 29. Im Falle der Wasserstoffe der Methylgruppe bei $\delta = 1,43$ ppm ist die Beeinflussung der Ketogruppe hier jedoch geringfügig.

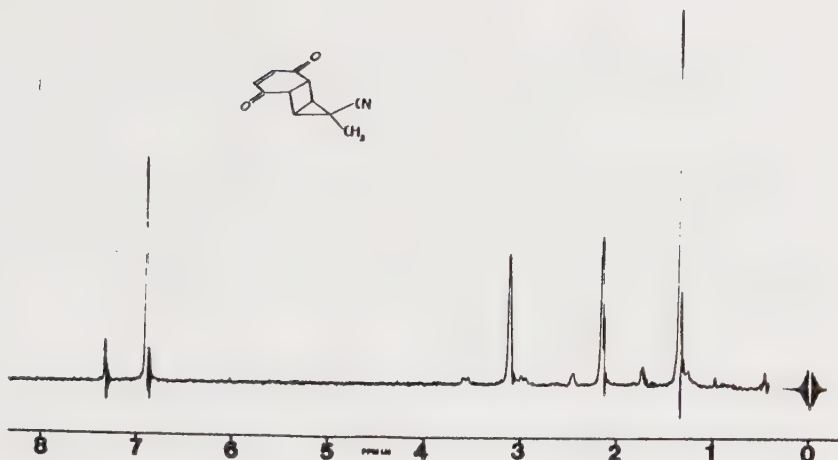


Abbildung 4: ^1H -NMR-Spektrum von 2,5 - Dion-syn-8-cyano-8-methyl-tricyclo[4.3.0.0.7,9]nona-2-en (30)
(CDCl_3 , innerer Standard: TMS, 60 MHz)

Das IR-Spektrum (Abbildung 5) zeigt eine charakteristische Absorption bei 2240 cm^{-1} für die CN-Gruppe.

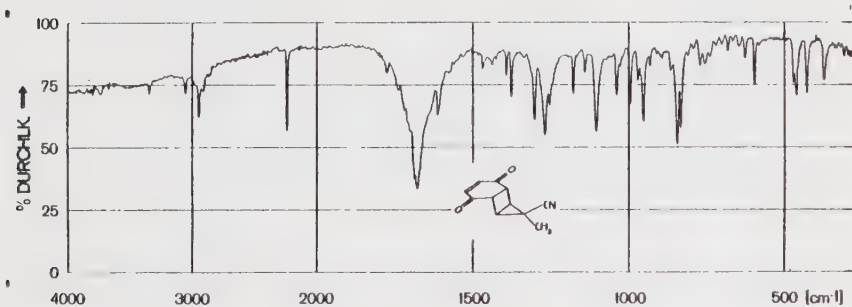


Abbildung 5: IR-Spektrum von 30, KBr-Preßling

Die Carbonylfunktion verursacht eine starke Absorption bei 1680 cm^{-1} .

Eine weitere Bestätigung für die Strukturzuordnung ergab sich aus dem Massenspektrum. Neben dem Molekülpeak ($m^+/e = 187$) ist der Verlust von CO zu beobachten ($m^+ - \text{CO} = 159$; $m^+/e - 2\text{ CO} = 131$).

Die Stabilität des Diketons 30 war überraschend, wenn man bedenkt, daß Cyclohex-2-en-1,4-dion (31) nur unter Extrembedingungen isoliert werden kann.³¹⁾



31

Säurespuren (Glaswand) genügen normalerweise hier, um Enolisierung zum Hydrochinon zu initiieren.

Versuche, die Enolisierung von 30 durch Zusatz von Säuren oder Basen auszulösen, gelangen nicht, wie Tabelle 1 zeigt.

Tabelle 1:

Versuche zur Enolisierung

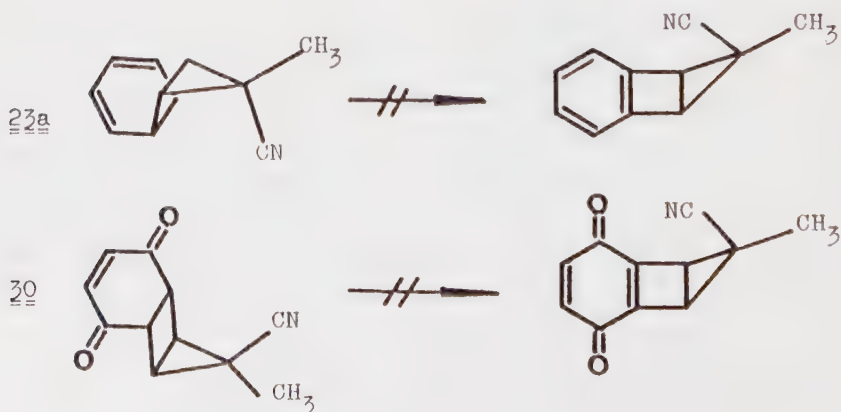
Reaktionsbedingungen		Verhalten
$\underline{\underline{30}}$	+ KO ⁺ /DMSO	sofortige Polymerisation
	+ NaOD/D ₂ O, CD ₃ SOCD ₃	" "
	+ NaH/THF	verzögerte Polymer.
	+ LiN(i-Prop.) ₂	verzögerte Polymer. neben $\underline{\underline{30}}$
	+ (CH ₃ CO) ₂ O/Pyridin	sehr verzög. Polym. neben viel $\underline{\underline{30}}$
	+ LiH/THF	Diketon unverändert
	+ CF ₃ CO ₂ H, 20' Wasserbad	" "
	+ CH ₃ CO ₂ H/HBr, 14 Std. RT	" "
	+ CH ₃ CO ₂ H/HCl konz. 2 Std. RT	" "
$\underline{\underline{30}}$	+ CH ₃ CO ₂ H/HCl + SnCl ₂ , 2 Std. 60 °C	Diketon nahezu unverändert

2.2.3. Synthese durch photochemische Oxidation

Der unmittelbarste Weg für die Aromatisierung des Diens 23 stellt die direkte Dehydrierung dar. Während die thermische Dehydrierung mit DDQ oder ähnlichen Reagenzien³²⁾ im Hinblick auf die thermische Labilität nicht möglich ist, sollte eine photochemische Dehydrierung zum Ziele führen können. In der Literatur sind zahlreiche Beispiele beschrieben, in denen Cyclohexadienderivate mit Chloranil photochemisch bei 0 °C glatt aromatisiert werden.³³⁾

Photolyse des Tricyclus 23a bei -20 °C mit Chloranil (HPK 125) führte nicht zu dem gesuchten Aromaten. Auch nach langen Bestrahlungszeiten (25 h) lag unverändertes Ausgangsmaterial vor.

Eine analoge Reaktion wurde auch mit dem thermisch viel stabileren Diketon 30 durchgeführt. Es wurde hierbei ebenfalls nur unverändertes Diketon zurückgewonnen.



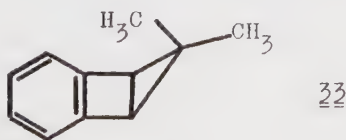
2.3. Diskussion

Der überraschende Befund, daß der Tricyclus 22 sich einer Aromatisierung widersetzt, findet eine Erklärung in neueren Untersuchungen von Roth, Klärner und Lennartz³⁴⁾, die mit Hilfe von kalorimetrischen sowie kinetischen Messungen den antiaromatischen Charakter des Bicyclo[2.1.0]pent-2-ens (11) nachweisen konnten.

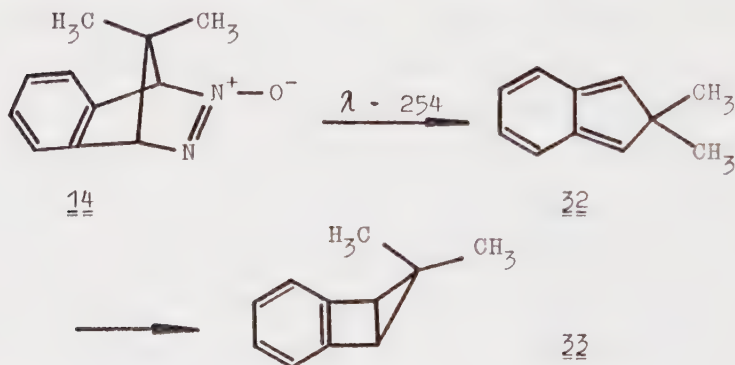
Durch die Wechselwirkung des Dreirings mit der olefinischen Doppelbindung kommt es hier zu einer Destabilisierung des Systems (Pseudocyclobutadien), deren Ausmaß zu 9 kcal/mol bestimmt wurde.

Überträgt man das Ergebnis auf den Tricyclus 22, dann wird verständlich, daß auch hier die Einführung der Doppelbindung um einen Betrag in ähnlicher Größe erschwert wird. Der eingeschlagene Syntheseweg ist nicht dazu angetan, diese Energie zu liefern.-

Zu diesem Zeitpunkt erschien eine Veröffentlichung von Michl und Dolbier³⁵⁾, in der die Darstellung eines Benzobicyclo[2.1.0]pent-2-enderivates 22 beschrieben wird.



Die Autoren berichten, daß bei der Bestrahlung des N-Oxides 14 das Isoindenderivat 32 erhalten wird, das bei langwelliger Bestrahlung (Wellenlänge > 285) in das Benzobicyclo[2.1.0]pent-2-en-derivat 33 übergeht.



Dieses Benzobicyclo[2.1.0]pent-2-en 33 erwies sich als thermisch sehr labil und öffnet sich mit einer Aktivierungsenthalpie von $\Delta H = 18,4$ kcal/mol zu Isoinden 32.³⁶⁾

Mit dieser Veröffentlichung ist die primäre Fragestellung meiner Arbeit beantwortet, und es schien nicht sinnvoll, die Stabilität eines weiteren Benzobicyclo[2.1.0]pent-2-en-systems zu untersuchen.

3. Thermolyse des Benzobicyclo[2.2.0]hex-2-ens

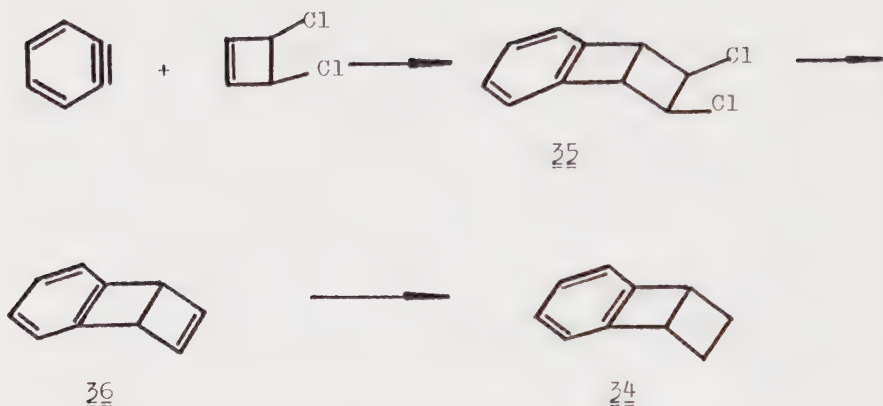
Im Hinblick auf die Schwierigkeiten, die die Synthese des Benzobicyclo[2.1.0]pent-2-en-systems 16 mit sich brachten, schien es sinnvoll, die in der Einleitung formulierte Fragestellung an einem verbrückten Benzobicycloderivat mit größerer Brückenlänge zu versuchen. Hier bot sich das Benzobicyclo[2.2.0]hex-2-en (34) an, dessen Thermolyse ebenso wie die des Tricyclus 7 nur disrotativ erfolgen kann.



3.1. Synthese von Benzobicyclo[2.2.0]hex-2-en (34)

Die Darstellung des Benzobicyclo[2.2.0]hex-2-ens (34) erfolgt auf dem von McDonald³⁷⁾ angegebenen Wege.

Die Synthese besteht in der 2 + 2 - Cycloaddition von Dehydrobenzol an cis-3,4-Dichlorcyclobuten. Reduktive Eliminierung der Halogene führt zum Olefin 36, das dann mit Diimid in das gesuchte Bicyclo[2.2.0]hex-2-en-derivat 34 überführt wurde.



Um in dem ersten Schritt der Reaktion einen akzeptablen Umsatz zu erhalten, erwies es sich als zweckmäßig, das Benzodiazoniumcarboxylat zu isolieren. Das bedingt auf der anderen Seite, daß die Ansätze klein bleiben müssen.

Die Ausbeute bei der Cycloaddition beträgt ca. 6 %. Das Additionsprodukt konnte chromatographisch isoliert werden. Die spektroskopischen Daten von 35 stehen im Einklang mit der Literatur.

Die Reduktion von 35 wurde mit Dinatriumphenanthren in Dimethoxyäthan durchgeführt. Die Ausbeute betrug 42 %.

Das NMR-Spektrum (s. experimenteller Teil) steht in Einklang mit den von Mc Donald angegebenen Daten.

Die Substanz 36 ist thermisch sehr labil³⁸⁾ und wurde daher sofort mit Diimid reduziert. Die Reaktion verläuft

nahezu quantitativ. Die Charakterisierung des erhaltenen Benzobicyclo[2.2.0]hex-2-ens (34) war in völliger Übereinstimmung mit den Angaben in der Literatur.

Das NMR-Spektrum (Abbildung 6) von 34 enthält ein A_2B_2 -Multipllett für die aromatischen Protonen, gelegen bei

$\delta = 7,08$ ppm, ein Multipllett, gelegen bei $\delta = 3,90$ ppm, für die Brückenkopfprotonen und ein komplexes Multipllett zwischen $\delta = 2,50$ ppm und $\delta = 1,80$ ppm, das den Methylenprotonen zuzuschreiben ist.

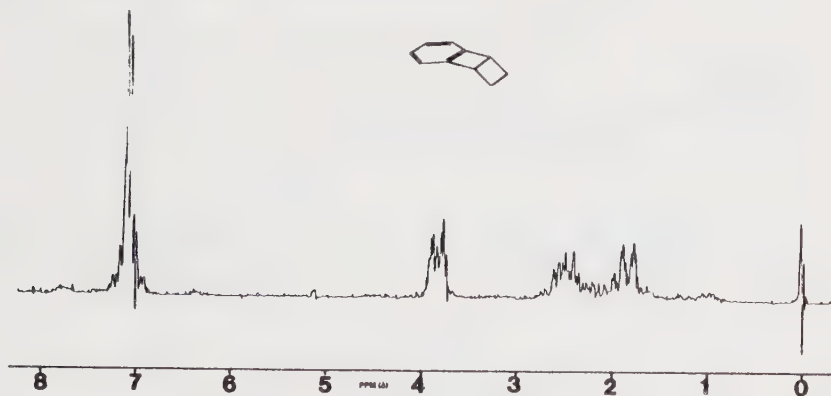


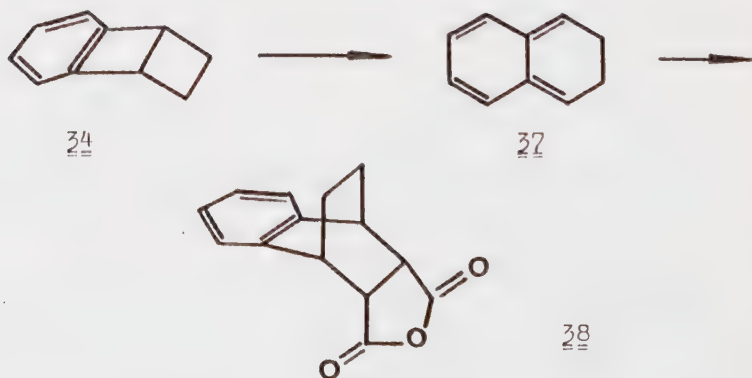
Abbildung 6: ^1H -NMR-Spektrum von Benzobicyclo[2.2.0]hex-2-en (34), (CCl_4 , innerer Standard: TMS, 60 MHz)

Für die kinetischen Messungen wurde die Substanz mehrfach durch präparative Dünnschichtchromatographie (Kieselgel, Laufmittel: Hexan) gereinigt.

3.2. Thermolyse von Benzbicyclo[2.2.0] hex-2-en

Um die Geschwindigkeit der disrotativen Ringöffnung des Benzbicyclo[2.2.0] hex-2-ens zum überbrückten o-Chinodimethan 37 zu verfolgen, wurde die Umsetzung mit Maleinsäureanhydrid herangezogen.

Benzbicyclo[2.2.0] hex-2-en (34) reagiert mit MSA in Benzol bei 100 °C quantitativ zu einem Addukt 38, das sich auf Grund seines NMR-Spektrums als das Diels-Alder-Addukt von MSA an das intermediär gebildete o-Chinodimethan 37 ausweist.



Diese Umsetzung wurde NMR-spektroskopisch verfolgt.

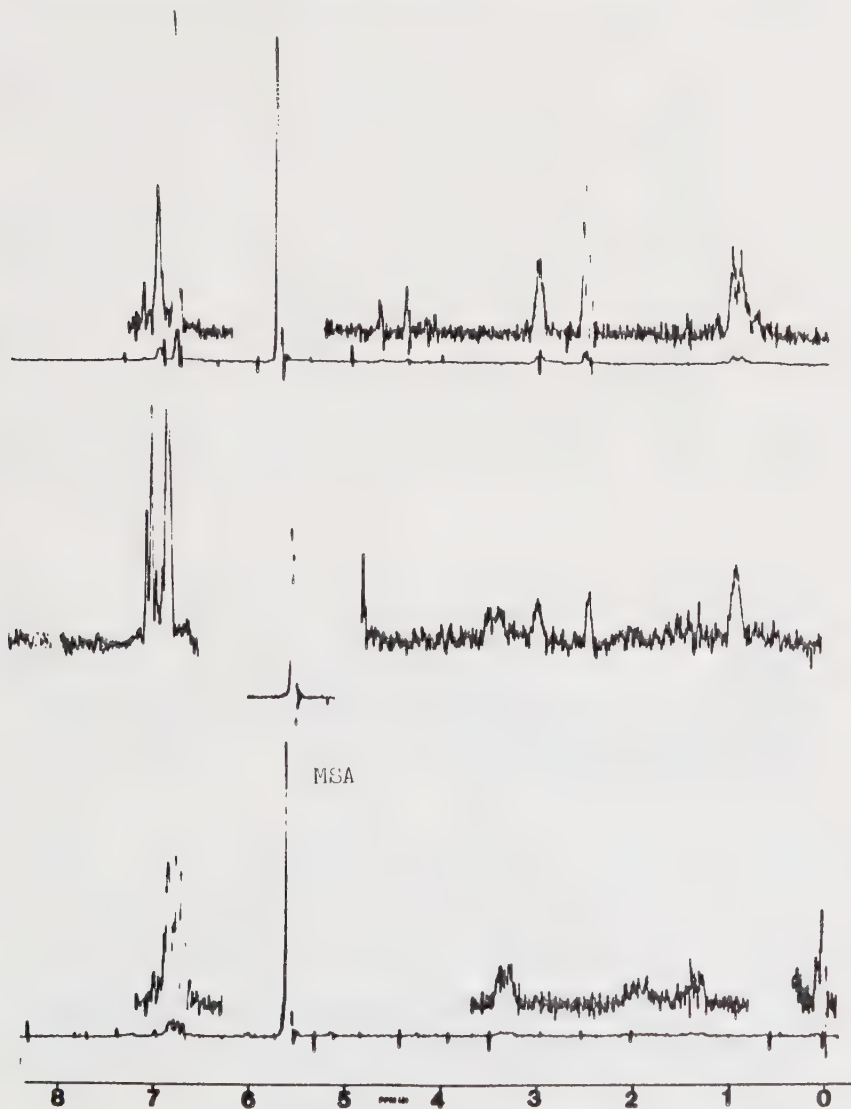


Abbildung 7: ^1H -NMR-Untersuchung der Reaktion 34 $\rightarrow$ 38
in C_6H_6

Das NMR-Spektrum des Adduktes 38 weist vier Signalgruppen im Verhältnis 2:1:1:2 auf.

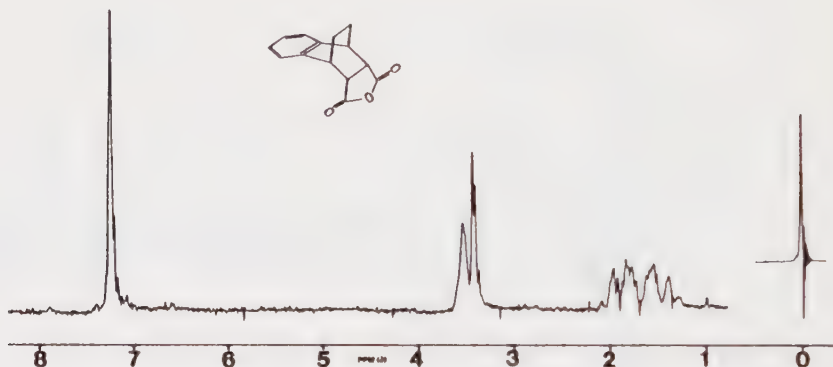


Abbildung 8: ¹H-NMR-Spektrum von 2,3-Benzobicyclo[2.2.2]-
okt-2-en-endo-5,6-dicarbonsäureanhydrid (38)
(CD₃CN/CCl₄ 1 : 1, innerer Standard: TMS,
60 MHz)

Die aromatischen Wasserstoffe erscheinen bei $\delta = 7,25$ ppm. Als verbreitertes Singulett sind die benzylicischen Wasserstoffe bei $\delta = 3,50$ ppm zu erkennen. Die tertiären Wasserstoffe am Säureanhydridring sind nur geringfügig nach $\delta = 3,45$ ppm verschoben. Für die Zuordnung der Methylen-

protonen ergeben sich verbreiterte Multipletts bei $\delta = 1,88$ und $\delta = 1,52$ ppm.

Eine Stütze für die vorgeschlagene Struktur ergibt sich auf Grund der übrigen spektralen Eigenschaften der Verbindung.

Das IR-Spektrum (Abbildung 9) weist das Addukt 38 eindeutig als Säureanhydrid mit den Banden bei 1810 und 1850 cm^{-1} neben der Absorption bei 1770 cm^{-1} aus. Banden bei 1250 und 1050 cm^{-1} kennzeichnen die C-O-Valenzschwingung. Eine schwache Absorption bei 3030 cm^{-1} charakterisiert den Aromaten.

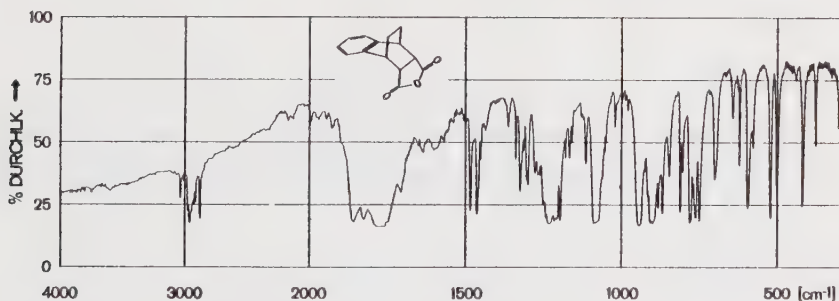
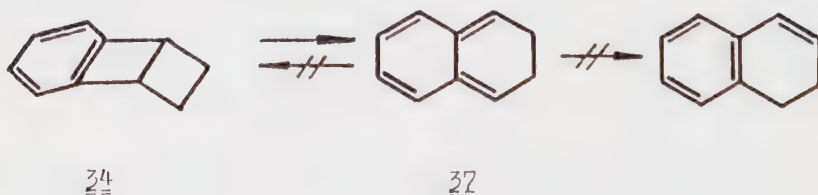


Abbildung 9: IR-Spektrum von 2,3-Benzobicyclo[2.2.2]okt-2-en-endo-5,6-dicarbonsäureanhydrid (38), KBr-Preßling

Auch das Massenspektrum mit dem Molekülpeak $m^+/e = 228$ und dem Basispeak $m^+/e = 130$ spricht für die angenommene Verbindung.

Die Beobachtung, daß das o-Chinodimethan 37 quantitativ mit MSA abgefangen werden kann, legt nahe, daß die Kinetik der Ringöffnung des Benzobicyclo[2.2.0]hex-2-ens 34 zum o-Chinodimethan 37 bei einer hinreichend hohen MSA-Konzentration einem Geschwindigkeitsgesetz pseudoerster Ordnung gehorchen sollte. Unter den Bedingungen einer hohen MSA-Konzentration sollte einerseits eine Rückreaktion des o-Chinodimethans zum Bicyclus 34, andererseits die Wasserstoffverschiebung zum Styrolderivat unterbunden werden.



Die Kinetik der Thermolyse von 34 mit MSA wurde dilatometrisch verfolgt. Die benutzte Apparatur ist in der Dissertation von Biermann eingehend beschrieben.

Im Hinblick auf die zur Verfügung stehenden kleinen Substanzmengen wurde das Dilatometer abgewandelt (s. experimenteller Teil) sowie durch Einbau einer Kühlschlange der Arbeitsbereich der Apparatur den Erfordernissen angepaßt.

Die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion erster Ordnung ist bei dilatometrischen Messungen gegeben durch

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{h_o - h_{\infty}}{h_t - h_{\infty}} \quad (1)$$

wobei h_o der Meniskusstand der Reaktionslösung in der Kapillare zum Zeitpunkt t_o entspricht, h_t zum Zeitpunkt t der Messung und h_{∞} am Ende der Messung.

Die Untersuchungen wurden mit einer Startkonzentration von 20 mmol/l des Benzobicyclo[2.2.0]hex-2-ens in Anisol als Lösungsmittel unter einem zehnfachen Überschuß an MSA durchgeführt. Die nach (1) ermittelten Geschwindigkeitskonstanten erwiesen sich über mehrere Halbwertszeiten als konstant (s. Abbildung 10). Die bei fünf Temperaturen im Bereich von 70 bis 107 °C ermittelten Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

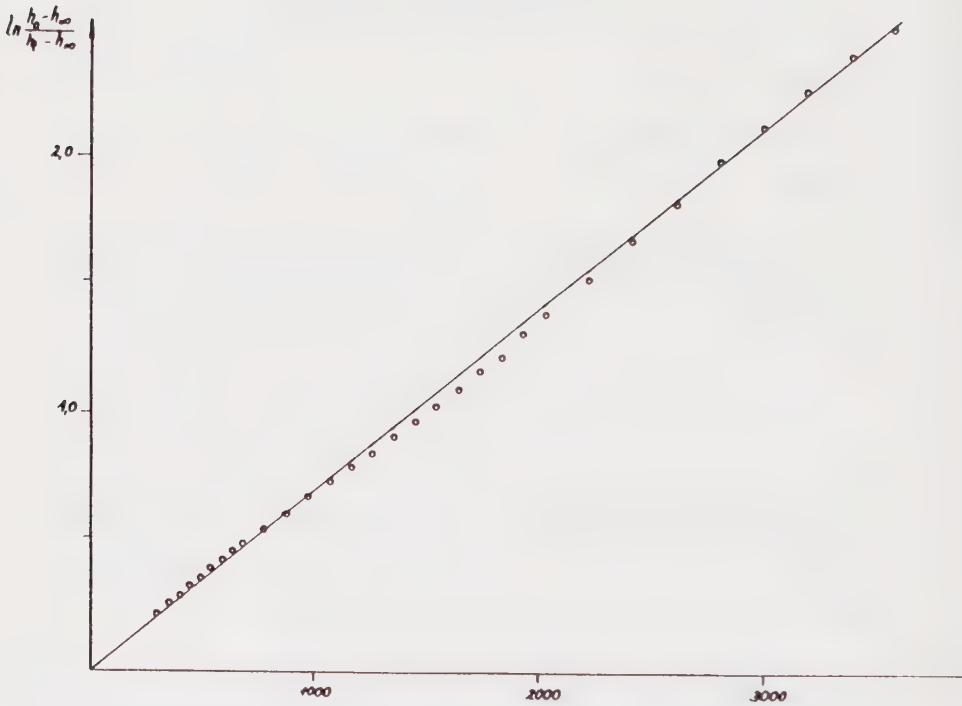


Abbildung 10: Auftragung von $\ln \frac{h_0 - h}{h_t - h}$ gegen t in
sec, Molverhältnis 34 : MSA = 1 : 10;
 $T = 107,26^\circ \text{C}$

Tabelle 2: Dilatometrisch bestimmte Geschwindigkeitskonstanten der Isomerisierung 34 $\longrightarrow$ 37

T/°C	k · 10 ⁴ /s ⁻¹
69,09	0,09072
79,89	0,2825
87,96	0,9115
99,42	2,9520
107,26	6,7374

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten (s. Abbildung 11) läßt sich befriedigend durch die Arrhenius-Gleichung (2)

$$k = 0,66 \cdot 10^{14} \exp -(29,57 \pm 0,86 \text{ kcal/mol})/RT \text{ s}^{-1}$$

bzw.

$$k = 0,66 \cdot 10^{14} \exp -(123,60 \pm 3,59 \text{ KJ/mol})/RT \text{ s}^{-1}$$

Beschreiben. Hieraus ergeben sich die Aktivierungsparameter zu

$$\Delta H_{90}^{\ddagger} \text{ } ^{\circ}\text{C} = 28,55 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta S_{90}^{\ddagger} \text{ } ^{\circ}\text{C} = 3,4 \text{ cal/K mol}$$

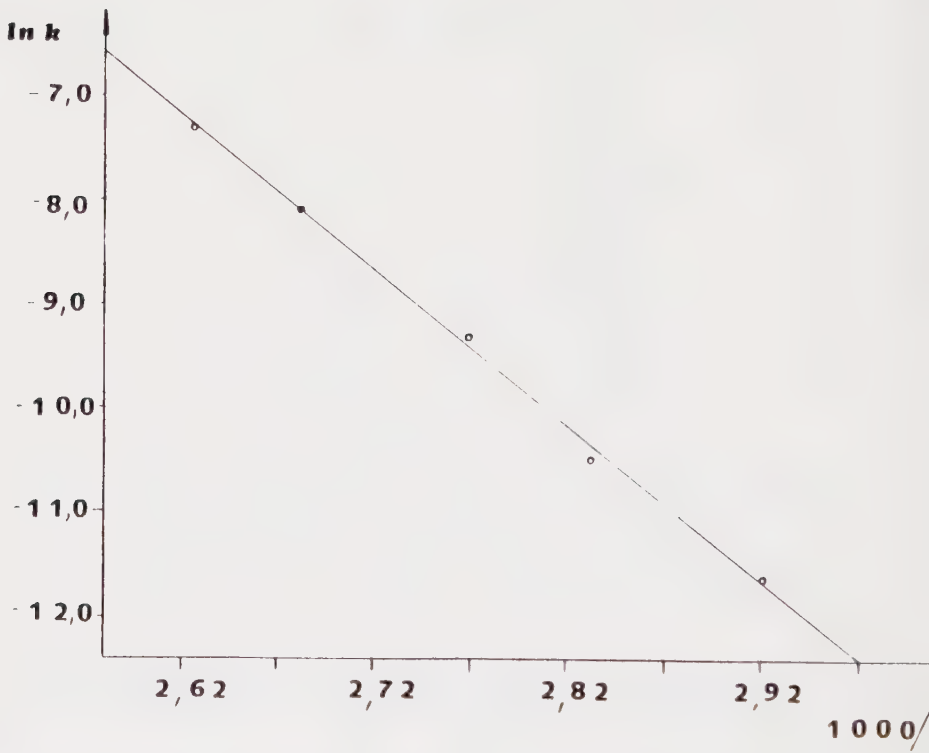


Abbildung 11:

Arrhenius-Diagramm 34 $\rightarrow$ 37

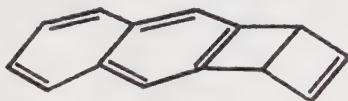
4. Thermolyse von 2,3-Naphthobicyclo[2.2.0]hex-2-en

Wie in der Einleitung formuliert, sollte die Aktivierungsschwelle für die disrotative Öffnung des Benzocyclobutens mit dem der höheren Homologe verglichen werden.

Das nächsthöhere Homologe des Benzobicyclo[2.2.0]hex-2-ens (34) ist das 2,3-Naphthobicyclo[2.2.0]hex-2-en, dessen Synthese und kinetische Untersuchung Gegenstand dieses Kapitels ist.

4.1. Synthese des 2,3-Naphthobicyclo[2.2.0]hex-2-ens

Yang³⁸⁾ hat in Analogie zu den Arbeiten von Mc Donald die Synthese des 2,3-Naphthobicyclo[2.2.0]hex-2,5-diens (44) beschrieben.



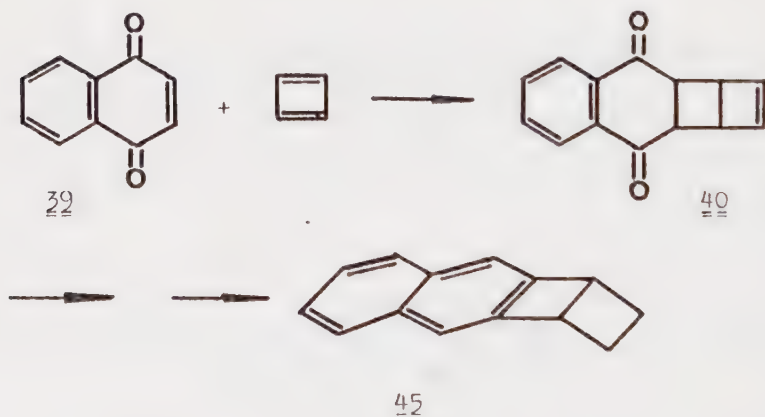
44

Grundsätzlich hätte man durch Reduktion dieser Substanz zum gesuchten Substrat, dem 2,3-Naphthobicyclo[2.2.0]hex-2-en, kommen können.

Im Hinblick auf die von Yang berichtete geringe Ausbeute an Cycloaddukt³⁹⁾ des Dehydronaphthalins an das cis-3,4-Dichlorcyclobuten von nur 3 - 4 % erschien es wünschens-

wert, eine alternative Synthese zu entwickeln.

Ein attraktiver Weg wird durch die mehrfach in der Literatur beschriebene Umsetzung von Chinonen mit Cyclobutadien nahegelegt.^{40,41,42}) In unserem Falle sollte ausgehend von Naphthochinon-1,4 (39) mit Cyclobutadien das Addukt 40 erhalten werden, das nach Aromatisierung und Reduktion in das gewünschte Substrat 45 überführbar sein sollte.



Die Umsetzung von 1,4-Naphthochinon (39) bei 0 °C in Aceton mit dem in situ generierten Cyclobutadien⁴³⁾ lieferte in 40%-iger Ausbeute eine gelbrote, kristalline Substanz 40, deren NMR-Spektrum, Abbildung 12, im Einklang mit der erwarteten Struktur von 40 steht.

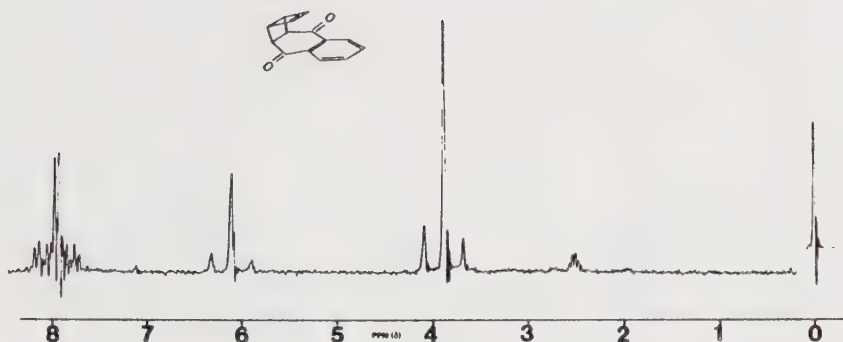


Abbildung 12: ¹H-NMR-Spektrum von syn-4,5-Benzotricyclo-
[6.2.0.0^{2,7}]deca-4,9-dien-3,6-dion (40)
(DMSO-d₆, innerer Standard: TMS, 60 MHz)

Das Diketon 40 zeigt ein verhältnismäßig einfaches NMR-Spektrum. Es sind drei Signalgruppen mit der relativen Intensität von 2:1:2 zu erkennen. Die aromatischen Protonen bei $\delta = 7,99$ ppm zeigen eine Feinaufspaltung. Das Singulett für die olefinischen Protonen erscheint bei

$\delta = 6,17$ ppm. Die verbleibenden Brückenkopfprotonen, die allylischen Protonen des [2.2.0]-Systems und die α -Keto-protonen, fallen bei $\delta = 3,92$ ppm als ein geringfügig verbreitertes Singulett zusammen.

Das IR-Spektrum von 40 (s. Abbildung 13) zeigt neben der charakteristischen Absorption für die Ketogruppe bei 1670 cm⁻¹ Banden bei 3030 und 1580 cm⁻¹ für die aromatische

Valenzschwingung.

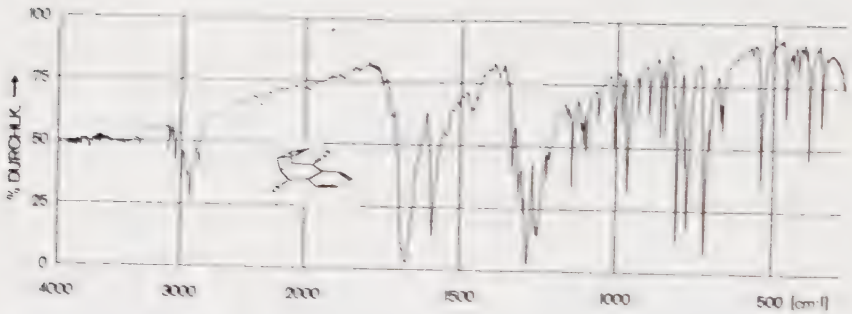
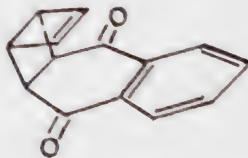


Abbildung 13: IR-Spektrum von 40, KBr-Preßling

Das Massenspektrum von 40 zeigt neben dem Molekülpeak von $m^+/e = 210$ den Verlust von CO an. Neben $m^+/e - CO = 182$ wird $m^+/e - 2 CO = 154$ als Basispeak ausgewiesen.

Als Diels-Alder-Addukt sollte man für 40 eine syn-Konfiguration erwarten.



40

Während das NMR-Spektrum von 40 eine stereochemische Zuordnung nicht zuläßt, deutet das durch LiAlH_4 -Reduktion erhaltene Diol 41 in der Tat auf die erwartete Struktur hin.



Wie Abbildung 14 (^1H -NMR-Spektrum) aufweist, sind die

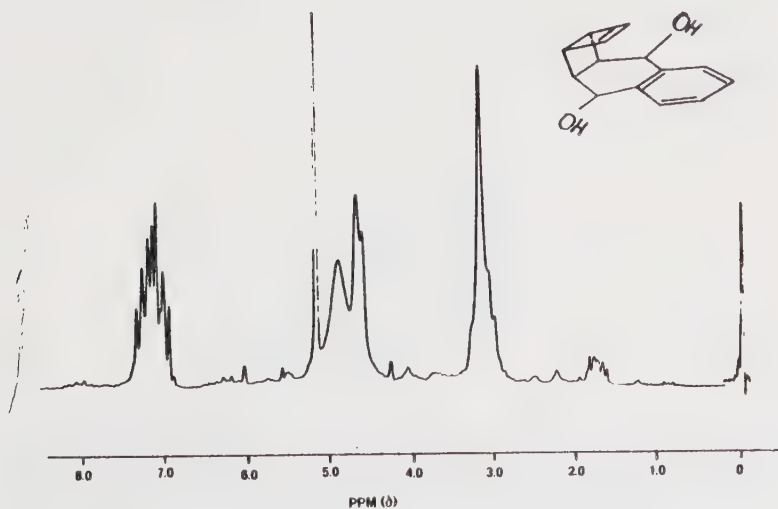
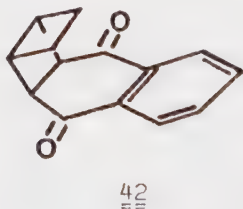


Abbildung 14: ^1H -NMR-Spektrum von syn-4,5-Benzotricyclo-
 $[\text{6.2.0.0}^{2,7}]$ deca-4,9-dien-cis-endo-3,6-diol
(41), (DMSO-d_6 , innerer Standard: TMS, 60 MHz)

olefinischen Protonen um nahezu 1 ppm zu höherem Feld verschoben. Eine solche chemische Verschiebung ist unabhängig von der Konfiguration der OH-Gruppe nur bei einer syn-konfigurierten Verbindung verständlich. Diese Geometrie führt zwangsläufig zu einer chemischen Verschiebung der Brückenkopfprotonen des [2.2.0]- Systems und der α -Ketoprotonen. Sie erscheinen als verbreitertes Singulett bei $\delta = 3,07$ ppm. Neben dem aromatischen Multiplett, dessen mittlere Lage bei $\delta = 7,17$ ppm zu erkennen ist, beobachtet man die OH - Protonen bei $\delta = 4,82$ ppm und die benzyllischen Protonen bei $\delta = 4,53$ ppm.

Einen weiteren Beweis für das Vorliegen einer syn-Konfiguration im Additionsprodukt 40 leitet sich von dem mit Diimid erhaltenen Reduktionsprodukt 42 ab.



Wie das NMR-Spektrum, Abbildung 15, zeigt, absorbieren die exo- und endo-Protonen der Methylengruppe bei sehr unterschiedlicher Feldstärke ($\delta = 1,90$ ppm, $\delta = 2,33$ ppm). Eine solche unterschiedliche chemische Verschiebung ist

ebenfalls nur bei einer syn-Konfiguration zu verstehen.

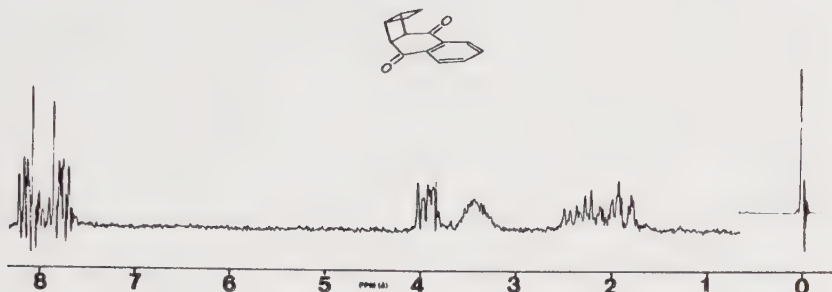
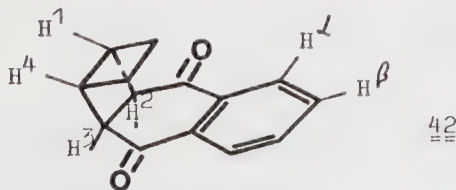


Abbildung 15: ^1H -NMR-Spektrum von syn-4,5-Benzotricyclo-
[6.2.0.0^{2,7}]deca-4-en-3,6-dion (42)
(CD_2Cl_2 , innerer Standard: TMS, 60 MHz)

Die Wasserstoffe H^1 und H^4 bilden ein stark verbreitertes Multiplett bei $\delta = 3,60$ ppm. Wogegen die H^2 - und H^3 -Wasser-

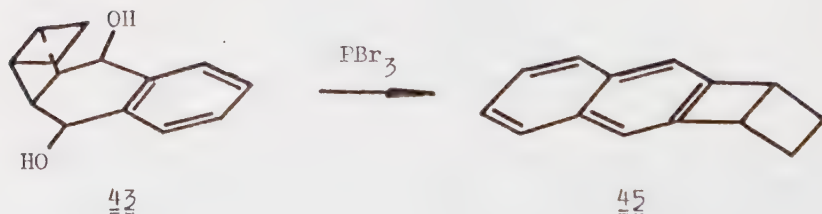
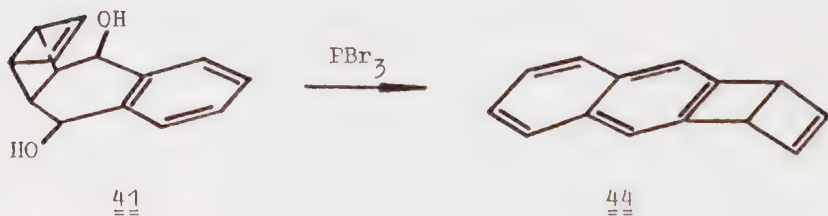


stoffe eine Absorption bei $\delta = 3,97$ ppm aufweisen. Die Wasserstoffe des Aromaten werden durch die benachbarte Carbonylgruppe unterschiedlich stark beeinflusst und weisen

zwei Signalgruppen für die H^{α} - und H^{β} -Protonen (H^{α} = 8,17 ppm, H^{β} = 7,80 ppm) auf.

Eine Stütze für die vorgeschlagene Struktur ergibt sich auf Grund der übrigen spektralen Eigenschaften der Verbindung (s. experimenteller Teil).

Für die weitere Synthese war es notwendig, das Additionsprodukt 40 zu aromatisieren. Dieser Schritt sollte durch Umsetzen des entsprechenden Diols mit PBr_3 möglich sein.⁴⁴⁾ Umsetzung von 41 sowie dem durch $LiAlH_4$ -Reduktion erhaltenen Diol 43 mit PBr_3 in $CHCl_3$ bei 0 °C führte in der Tat zu den gewünschten Kohlenwasserstoffen 44 und 45.



Das NMR-Spektrum von 44 erwies sich auf Grund seiner spektralen Daten (s. experimenteller Teil) als das von Yang angegebene Produkt. Mit Diimid konnte 44 in den gesuchten Kohlenwasserstoff 45 überführt werden, dessen Struktur mit den spektroskopischen Daten übereinstimmt.

Wie erwartet, zeigt das ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 16)

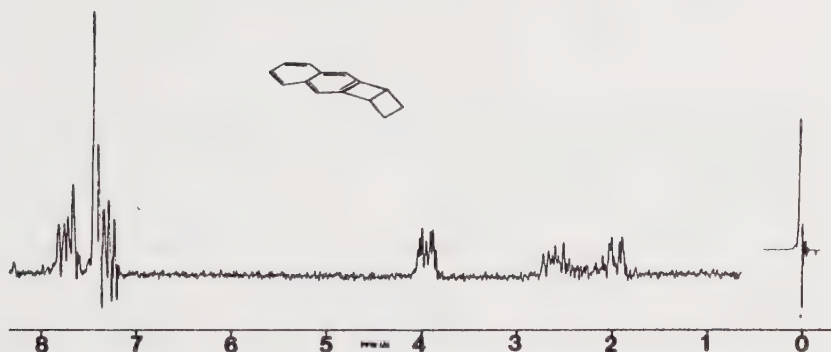
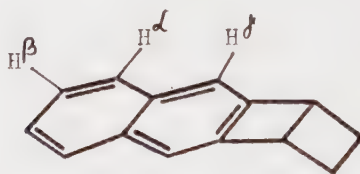


Abbildung 16: ^1H -NMR-Spektrum von 2,3-Naphthobicyclo-
[2.2.0]hex-2-en (45), (CCl_4 , innerer
Standard: TMS, 60 MHz)

das typische Aufspaltungsmuster für die Brückenkopfprotonen bei $\delta = 3,93$ ppm sowie für die Methylenprotonen, die ein sehr breites Multiplett mit zwei Zentren, gelegen bei

$\delta = 2,6$ und $\delta = 1,9$ ppm, aufweisen (s. auch ^1H -NMR-Spektrum des Benzobicyclo[2.2.0]hex-2-ens (34), Abbildung 6). Im aromatischen Bereich ist neben den H^{α} -Protonen und den H^{β} -Protonen mit einer mittleren Lage bei $\delta = 7,68$ ppm und



45

$\delta = 7,25$ ppm sehr gut das H^{δ} -Proton bei $\delta = 7,37$ ppm als Singulett zu beobachten.

Das IR-Spektrum zeigt die für einen Aromaten bei 3030 und 1500 cm^{-1} charakteristischen Absorptionen. Weiterhin werden Banden bei 760 und 880 cm^{-1} durch die Substitution am Aromaten hervorgerufen.

Weitere Informationen über die Identität der Verbindung 45 war dem Massenspektrum zu entnehmen. So lieferte das Massenspektrum einen Molekülpeak $m^+/e = 190$, der gleichzeitig auch der Basispeak war.

Für die kinetische Messung wurde das Produkt durch dünn-
schichtchromatographische Trennung (Kieselgel, Laufmit-
tel: Hexan) mehrfach gereinigt.

4.2. Thermolyse des 2,3-Naphthobicyclo[2.2.0]hex-2-en

In Analogie zum Benzobicyclo[2.2.0]hex-2-en lag es nahe,
die Geschwindigkeit der disrotativen Ringöffnung von 45
auch hier wieder durch die Umsetzung mit Maleinsäurean-
hydrid zu ermitteln.

Beim Umsetzen von 45 mit MSA in Benzol bei 100 °C erhält
man das Addukt 47, dessen NMR-Spektrum in der Tat mit dem
Addukt an das intermediär gebildete o-Chinodimethan 46
übereinstimmt.

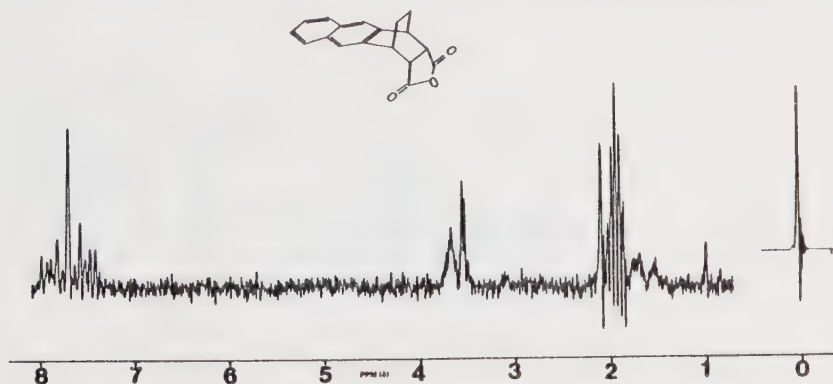


Abbildung 17: ^1H -NMR-Spektrum von 2,3-Naphthobicyclo[2.2.2]-
okt-2-en-endo-5,6-dicarbonsäureanhydrid (47)
($\text{CD}_3\text{CN}/\text{CCl}_4$ 1 : 1, innerer Standard: TMS,
60 MHz)

Das NMR-Spektrum besitzt bei $\delta_1 = 3,70$ ppm und $\delta_2 = 3,52$ ppm die gleichen Signalformen wie das NMR-Spektrum des Adduktes aus Benzobicyclo[2.2.0]hex-2-en und Maleinsäureanhydrid (Abbildung 8). Die Signale sind eindeutig den benzyllischen (δ_1) sowie den tertiären Wasserstoffen am Säureanhydridring (δ_2) zuzuordnen.

Neben den aromatischen Wasserstoffen bei $\delta = 7,9$ und $\delta = 7,7$ ppm wird das Singulett des verbleibenden aromatischen Protons bei $\delta = 7,65$ ppm ausgewiesen. Von den Methylenprotonen ist ein Zentrum, gelegen bei $\delta = 1,65$ ppm zu erkennen, das andere Zentrum ist durch das Lösungsmittelsignal verdeckt.

Die Zuweisung der Struktur von 47 findet ihre weitere Bestätigung in dem IR-Spektrum.

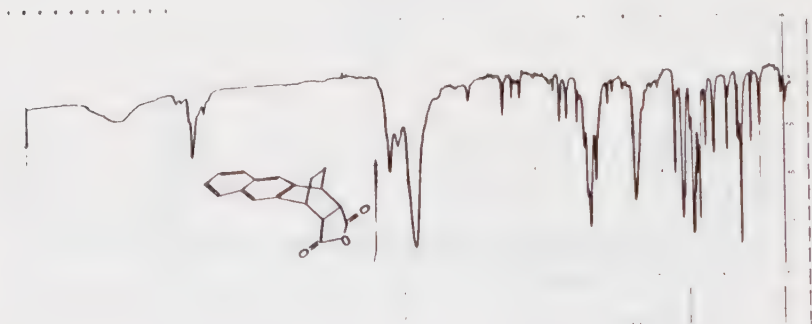
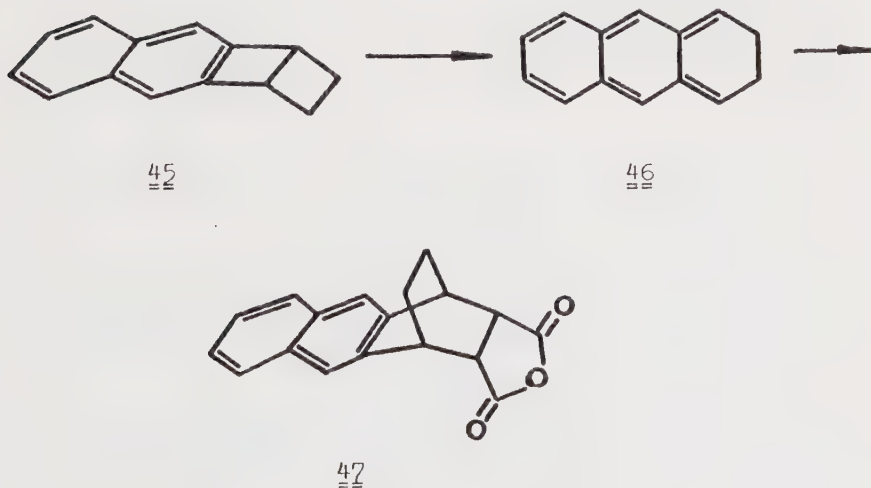


Abbildung 18:

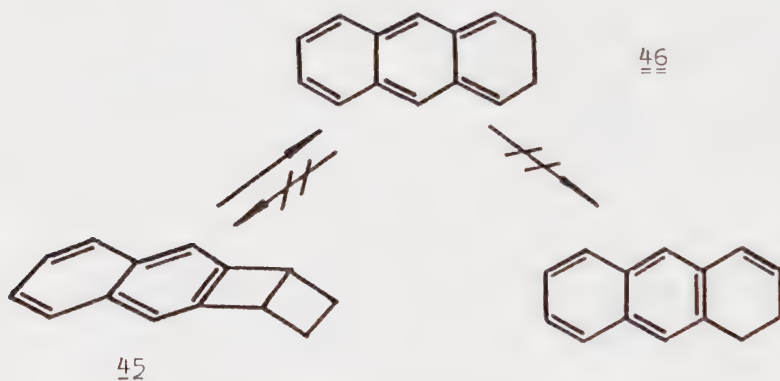
IR-Spektrum von 47, KBr-Preßling

Die für Säureanhydride typischen Doppelbanden bei 1855 und 1830 cm^{-1} neben der Absorption bei 1775 cm^{-1} treten eindeutig in Erscheinung. Eine schwache Absorption bei 1500 cm^{-1} kennzeichnet den Aromaten.

Eine wesentliche Stütze für das ausgewiesene Addukt 47 erbringt das Massenspektrum mit dem Molekülpeak $m^+/e = 278$, der auch gleichzeitig den Basispeak darstellt. Kennzeichnend ist der Peak $m^+/e = 180$, der durch den Verlust an Maleinsäureanhydrid zu verstehen ist.



Bei hinreichend hohen MSA-Konzentrationen sollte es auch hier möglich sein, eine Rückreaktion des o-Chinodimethan 46 zum Substrat 45 bzw. eine konkurrierende Wasserstoffverschiebung zu unterdrücken



und die Reaktion sollte kinetisch dann einem Geschwindigkeitsschritt erster Ordnung folgen.

Experimentell wurde die Reaktion wieder dilatometrisch verfolgt, mit Anisol als Lösungsmittel und einem zehnfachen Überschuß von Maleinsäureanhydrid.

Wie Abbildung 19 zeigt, ergab sich in der Tat eine zeitabhängige Volumenkontraktion, die im Sinne einer Reaktion erster Ordnung gedeutet werden kann.

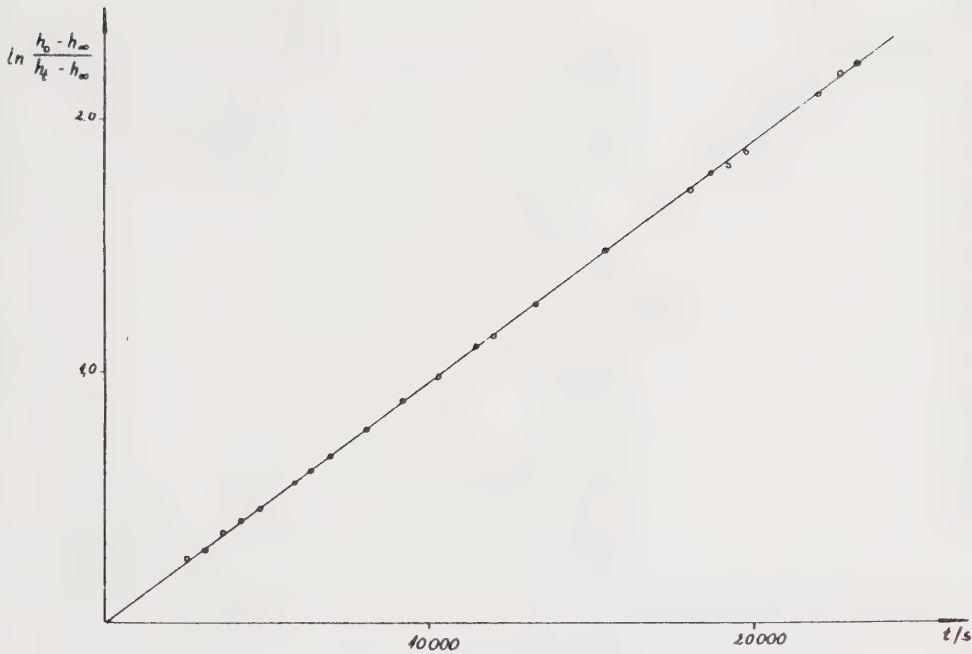


Abbildung 19: Auftragung von $\ln \frac{h_0 - h}{h_t - h}$ gegen t in
 sec, Molverhältnis $\underline{45} : \text{MSA} = 1 : 10$;
 $T = 60,01^\circ \text{C}$

Bei fünf Temperaturen zwischen 40 und 80 °C wurden die in Tabelle 3 wiedergegebenen Geschwindigkeitskonstanten gemessen.

Tabelle 3: Dilatometrisch bestimmte Geschwindigkeitskonstanten der Isomerisierung 45 $\longrightarrow$ 46

T/°C	k · 10 ⁴ /s ⁻¹
43,54	0,14834
50,21	0,29769
60,01	1,0509
69,89	2,8835
79,03	8,8266

Aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten (s. Abbildung 20) läßt sich die Aktivierungsenergie angeben.

$$k = 0,57 \cdot 10^{13} \exp -(25,51 \pm 0,64 \text{ kcal/mol})/RT \text{ s}^{-1}$$

bzw.

$$k = 0,57 \cdot 10^{13} \exp -(106,89 \pm 2,68 \text{ KJ/mol})/RT \text{ s}^{-1}$$

Hieraus bestimmen sich die Aktivierungsparameter zu

$$\Delta H_{60}^{\ddagger} \text{ °C} = 24,85 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta S_{60}^{\ddagger} \text{ °C} = 2,3 \text{ cal/K mol}$$

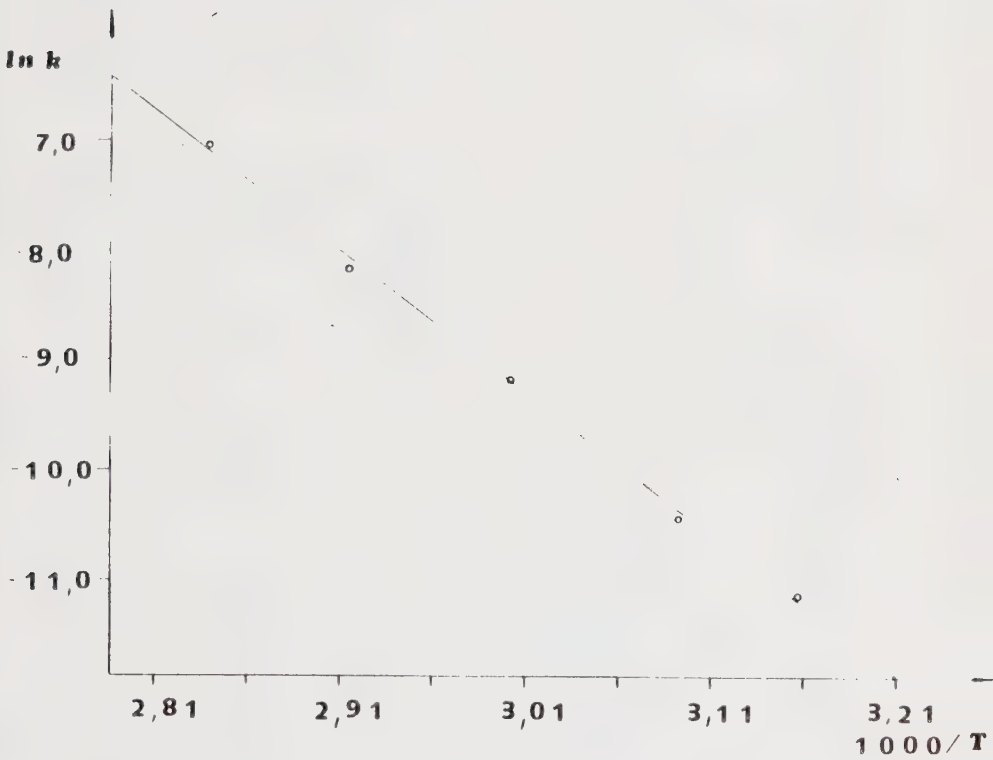


Abbildung 20:

Arrhenius-Diagramm 45 $\rightarrow$ 46

5. Diskussion

In Abbildung 24 ist das Energieprofil für die disrotative Ringöffnung des Benzobicyclo[2.2.0]hex-2-ens (34) und des Naphthbicyclo[2.2.0]hex-2-ens (45) dem des Grundkörpers⁴⁵⁾ (48) gegenübergestellt.

Die Bildungsenthalpie des Bicyclo[2.2.0]hex-2-ens (48) wurde mit Hilfe der von Lennartz bestimmten Hydrierwärme von $\Delta H = -95,5 \text{ kcal/mol}$ ⁴⁶⁾ aus der bekannten Bildungsenthalpie des Cyclohexans⁴⁷⁾ abgeleitet. Die Bildungsenthalpien von 34 sowie 45 sind berechnete Werte. Ausgehend von Bicyclo[2.2.0]hex-2-en (48) wurde mit Hilfe von Bensoninkrementen⁴⁸⁾ die Änderung der Bildungsenthalpie für den ankondensierten Benzol- bzw. Naphthalinring abgeleitet. Die Berechtigung dieses Verfahrens ergibt sich aus dem Vergleich des analog berechneten Benzocyclobutens von $44,5 \text{ kcal/mol}$ ⁴⁹⁾ mit dem durch Verbrennungskalorimeter ermittelten Wert von $47,7 \text{ kcal/mol}$ ⁵⁰⁾. Nach der gleichen Methode kann, ausgehend von der bekannten Bildungsenthalpie des o-Chinodimethans⁵¹⁾ die Bildungswärme des cyclischen Derivates 37 abgeleitet werden. Für das Naphthochinodimethanderivat 46 fehlt ein analoger Bezugspunkt. Hier läßt sich nur aufgrund der in der Einleitung formulierten allgemeinen Prinzipien vermuten, daß die Bildungsenthalpie, verglichen mit dem Benzosystem, höher sein sollte, d. h., die Bildungsenthalpie sollte

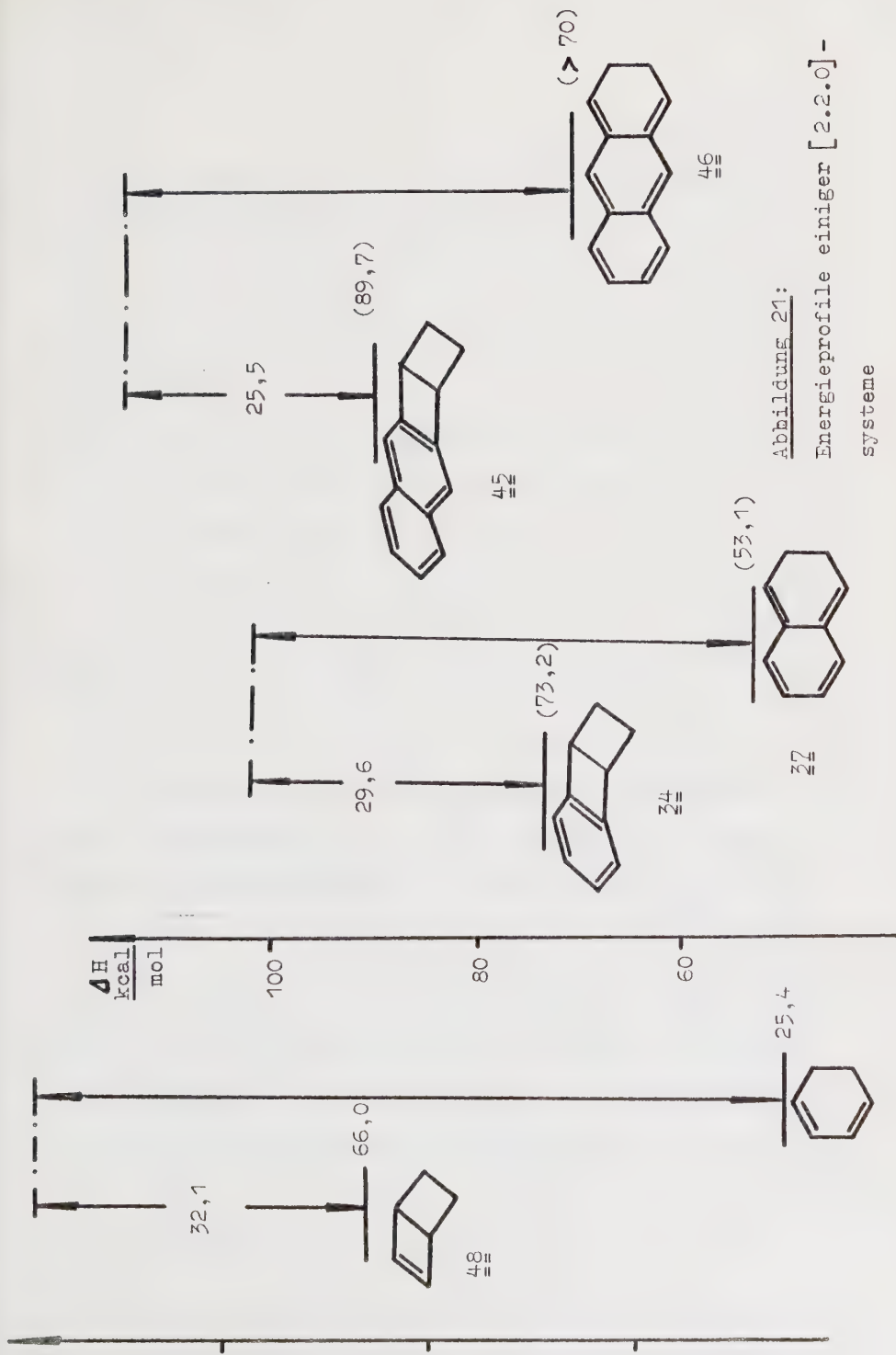


Abbildung 21:

Energieprofile einiger [2.2.0]-
systeme

>70 kcal/mol sein.⁵²⁾

Aus Abbildung 21 wird deutlich, daß die kleiner werdende Aktivierungsenergie beim Übergang von 48 nach 34 nach 45 nicht durch die Thermodynamik der jeweiligen Edukte bzw. Produkte bestimmt wird. Der hier beobachtete Gang in der Aktivierungsenergie widerspricht den Erwartungen, die sich aus dem Hammond-Prinzip⁵³⁾ ergeben. Verständlich wird der hier sichtbar werdende Trend jedoch, wenn man berücksichtigt, daß die Produkte - wie in der Einleitung erwähnt - einen vom Cyclohexa-1,3-dien zum o-Chinodimethan 32 zum Naphthochinodimethan 46 zunehmenden Diradikalcharakter besitzen. Mit steigendem Diradikalcharakter sollte die Bedeutung der Orbitalsymmetriekontrolle für den Ablauf der einzelnen Reaktion zunehmend kleiner werden. Das aber bedeutet für die verbotene disrotative Öffnung des Cyclobutenringes, daß die antiaromatische Destabilisierung im Übergangszustand der einzelnen Reaktion kleiner wird, wenn wir von 34 zu 45 übergehen. Daß die Ringöffnung des Bicyclo[2.2.0]hex-2-ens (48) in der Tat mit einer erheblichen antiaromatischen Destabilisierung verbunden ist, ergibt sich aus einer einfachen energetischen Überlegung: Die Bindungsenergie einer 3^0 -C-C- Bindung beträgt ca. 78 kcal pro mol.⁵⁴⁾ Subtrahiert man hiervon die bei der Bildung des Cyclohexadiens frei werdende Ringspannung von 51,2 kcal/mol

($29,8 + 26,2 - 4,8$)⁵⁵⁾, dann verbleibt für die Bildung eines hypothetischen Diradikals eine Enthalpiedifferenz von ca. 27 kcal/mol. Wie die Aktivierungsenergie von 32 kcal/mol zeigt, wird der Bindungsbruch augenscheinlich durch die Wechselwirkung mit der olefinischen Doppelbindung erschwert.

Es ist instruktiv, dem in Abbildung 21 dargestellten Energieprofil der disrotativen Ringöffnung das analoge Schema der konrotativen gegenüberzustellen (s. Abbildung 22). Während die Bildungsenthalpien von 1c, 1d, 2b und 2 experimentellen Messungen entstammen, wurde die Bildungsenthalpie des Naphthocyclobutens ausgehend vom Benzocyclobuten mit Hilfe von Bindungsinkrementen⁴⁸⁾ berechnet. Für das Naphthochinodimethan 3 lassen sich keine fundierten Angaben machen. Im Hinblick auf die in der Einleitung gemachten Bemerkungen sollte man jedoch erwarten, daß seine Energiedifferenz zum Naphthocyclobuten größer als die analoge Differenz in der Benzoreihe ist, womit die Bildungsenthalpie von 3 > 74 kcal/mol⁵⁶⁾ sein sollte. Der in Abbildung 22 sichtbar werdende Gang in der Aktivierungsenergie der Ringöffnung von 32,3 über 39,3 nach 42,1 kcal/mol könnte man als Ausdruck der zunehmenden Destabilisierung der resultierenden Produkte 1d, 2, 3 interpretieren.

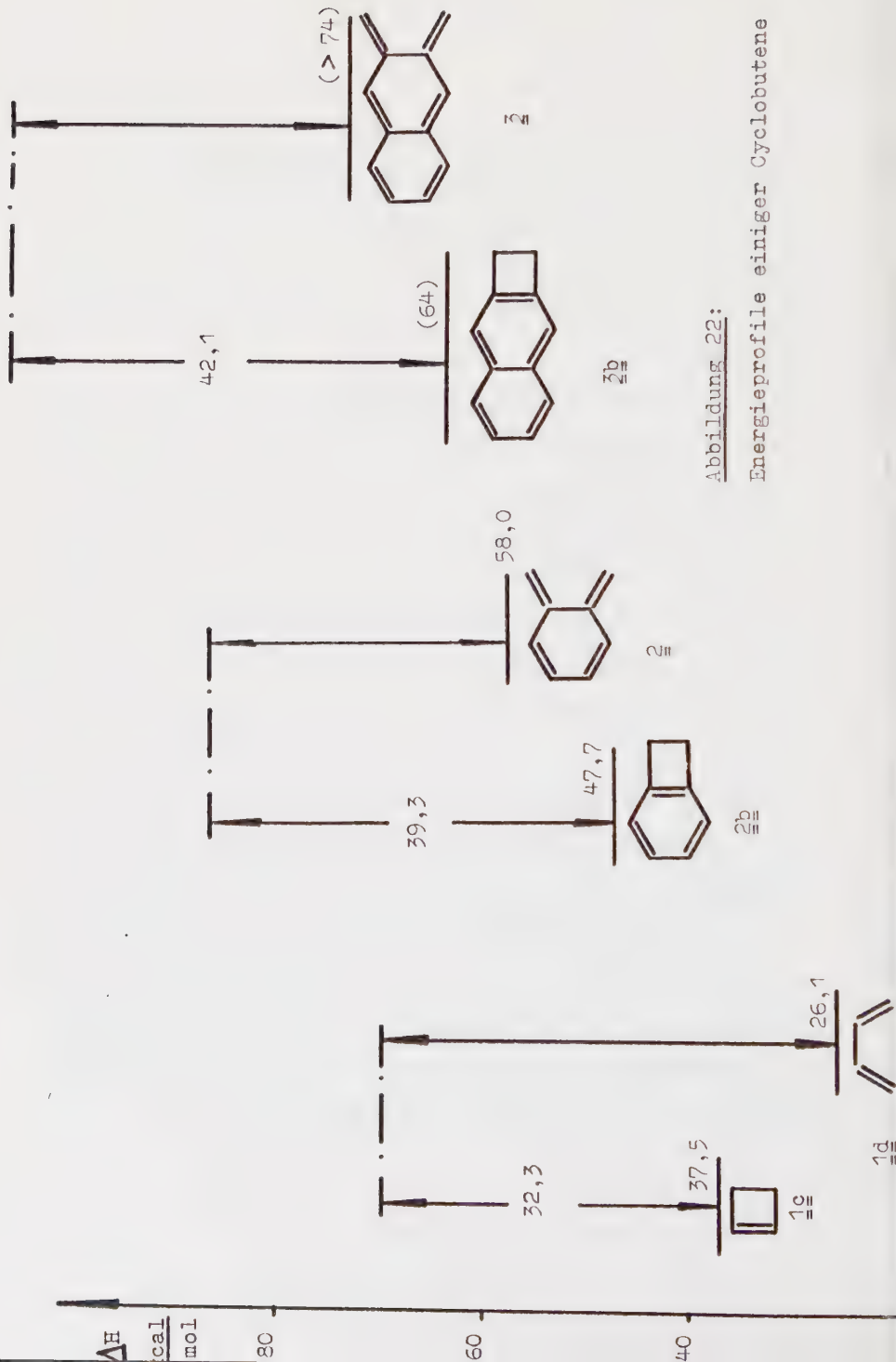


Abbildung 22:

Energieprofile einiger Cyclobutene

Attraktiv ist es jedoch hier das Gegenstück zu dem zuvor diskutierten umgekehrten Trend bei der disrotativen Ringöffnung zu sehen. Mit zunehmenden Diradikalcharakter des Umlagerungsproduktes sollte die aromatische Stabilisierung im Übergangszustand der konrotativen Ringöffnung sukzessive kleiner werden, was zu einer Erhöhung der jeweiligen Aktivierungsenergie führen sollte.

Während also die disrotative Ringöffnung mit zunehmenden Diradikalcharakter erleichtert wird, wird die konrotative erschwert⁵⁷⁾. Extrapoliert man den Trend auf die echten Diradikale, dann sollte keine auf der Orbitalsymmetrie basierende Präferenz der Ringöffnung mehr bestehen und beide Reaktionsweisen sollten die gleiche Aktivierungsschwelle besitzen.

6. Zusammenfassung

Die Synthese des *exo*-8-Cyano-8-methyl-tricyclo[4.3.0.0^{7,9}]-non-3-en-2,5-dions (30) wird beschrieben und sein Verhalten gegenüber Basen und Säuren dargestellt.

Eine Enolisierung zu einem Hydrochinonderivat war nicht durchzuführen.

Die photochemische Dehydrierung des obigen Ketons 30 sowie des Tricyclo[4.3.0.0^{7,9}]nona-2,4-diens (23a) wurde untersucht.

Die Kinetik der disrotativen Ringöffnung des Benzobicyclo[2.2.0]hex-2-ens (34) wurde dilatometrisch mit Hilfe der Umsetzung mit Maleinsäureanhydrid gemessen.

Es wurden Aktivierungsparameter von $E_a = 29,5$ kcal/mol und $A = 0,66 \cdot 10^{14} \text{ sec}^{-1}$ bestimmt.

Ausgehend von Naphthochinon-1,4 und in situ generiertem Cyclobutadien wurde nach Aromatisierung und Reduktion das 2,3-Naphthobicyclo[2.2.0]hex-2-en (45) synthetisiert.

Die Kinetik der Ringöffnung des 2,3-Naphthobicyclo[2.2.0]hex-2-ens (45) durch Umsetzung mit überschüssigem Maleinsäureanhydrid wurde dilatometrisch verfolgt, und es wurden Aktivierungsparameter von $E_a = 25,5$ kcal/mol und $A = 0,57 \cdot 10^{13}$ abgeleitet.

7. Beschreibung der Versuche

Die Spektren der beschriebenen Verbindungen wurden mit den folgenden Geräten aufgenommen:

^1H -NMR-Spektren	Hochauflösungs-Kernresonanzspektrometer Varian-A-60D Varian-NV-14
Infrarot-Spektren	Perkin-Elmer Infrarot-Gitter-Spektrometer 325 Perkin-Elmer Infrarot-Spektrophotometer 257
Ultraviolett-Spektren	Cary 17 (Varian)
Massenspektren	CH-5 MAT-Varian

Die dünnschichtchromatographischen Trennungen erfolgten auf Kieselgel 60 F 254 Fertigplatten (Fa. Merck).

Die flüssigkeitschromatographischen Trennungen wurden auf Fertigsäulen (Kieselgelsäulen Nr. B und C, Fa. Merck) durchgeführt, die mit einer Duramat-Dosiereinrichtung (Pumpe: ProMinent electronic Typ 1001 SC; Pulsationsdämpfer) verbunden waren.

Die Probensammlung erfolgte mit dem Ultrorac Fraktionssammler 7000 (Fa. LKB) in Verbindung mit dem UV-Detektor

Uvicord 4701 A (Fa. LKB).

Die im nachfolgenden Teil angegebenen Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert.

Herrn Doz. Dr. Klärner danke ich für die Aufnahme der Tieftemperatur-NMR-Spektren.

Herrn Dr. Müller sei für die Aufnahme der Massenspektren gedankt.

Herrn Drobny danke ich für die Bereitstellung einiger Ausgangsmaterialien, sowie Herrn Jäger für die photographische Bearbeitung der Spektren.

Allen Mitarbeitern des Lehrstuhls sei an dieser Stelle gedankt, die in Form von Diskussionen und Anregungen zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank für das stets gezeigte Interesse und die wertvolle Hilfe bei der Durchführung dieser Arbeit gilt Herrn Prof. Dr. W. R. Roth.

7.1. 9-Methyl-9-cyano-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-triene

21a und 21b

Zu 800 ml absolutem Tetrahydrofuran (Argonatmosphäre) werden 40 g (1 Mol) Kalium in kleinen Stücken gegeben. Die Kaliumhydroxidschicht wird vorher mit t-Butanol abgelöst, und die Kaliumstücke werden mit absolutem Tetrahydrofuran gewaschen. Danach tropft man unter Rühren und Eiskühlung 50,2 g (0,5 Mol) frisch destilliertes Cyclooctatetraen, gelöst in 100 ml Tetrahydrofuran, hinzu. Die Reaktionsmischung wird 24 Stunden gerührt und anschließend wird die Lösung des Dikaliumsalzes vom Cyclooctatetraen-Dianion in einen Tropftrichter gegeben und zu der gerührten Mischung von 123 g (1 Mol) 1,1-Dichlorpropionitril und 200 ml Tetrahydrofuran bei -20°C getropft. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und mit 100 ml Äthanol versetzt. Nach Zugabe von 100 g Kieselgel werden die Lösungsmittel im wasserstrahlvakuum am Rotationsverdampfer abgezogen und die Kieselgelphase wird 24 Stunden in einem Soxhlett-Extraktor mit Pentan extrahiert. Durch Kurzwegdestillation wird das restliche Cyclooctatetraen vom Gemisch der diastereomeren Carbonitrile 21a und 21b abgetrennt. Die Trennung der Diastereomeren erfolgt dann säulenchromatographisch (Fertigsäule Nr. C der Firma Merck AG) mit Hexan-Äther (6 : 1) als Lauf-

mittel. Die getrennten Diastereomeren 21a und 21b werden aus Hexan-Äther (6 : 1) umkristallisiert.

Ausbeute:	2,5 g von <u>21a</u>	Fp. = 41 °C
	3,0 g von <u>21b</u>	Fp. = 78 °C

NMR-Untersuchung (CCl₄/TMS):

Lage in ppm		H-Atome
<u>21a</u>	<u>21b</u>	
5,9	5,8	6; olefinisch
1,63	2,10	2; Brückenkopf
1,45	1,25	3; Methylgruppe

7.1.1. d,d-Dichlorpropionitril

In 300 ml Propionitril leitet man ca. 3 Stunden HCl und anschließend ca. 45 Stunden Cl₂ (HPK 125) ein.

Es ist darauf zu achten, daß ein guter Kühlwasserstrom eingestellt ist. Cl₂- und HCl-Reste werden mit Argon ausgetrieben. Das Rohprodukt wird im Wasserstrahlvakuum unter Einsatz einer Eiswasservorlage bis ca. 60 °C abgezogen. Dieses derart vorgereinigte Produkt wird anschließend über einer kleinen Vigreuxkolonne unter Normaldruck destilliert (101 - 103 °C).

Eventuelle Propionitrilanteile werden durch Zusatz von Hexan entfernt (Azeotrop, 13 - 15 % Propionitril, Kp. 63,5°C).

Chlorierungsdauer: 46,2 Stunden

Ausbeute: 190 g (36%)

7.2. 8-Methyl-8-cyano-tricyclo[4.3.0.0^{7,9}]nona-2,4-dien-
eisentricarbonyl 22a und 22b

Vorbemerkung: Die nachfolgende Vorschrift gilt für beide Diastereomere.

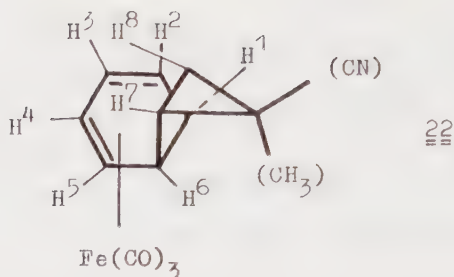
Zu einer Lösung von 2,0 g 21a bzw. 21b in 25 ml entgastem Benzol (Argonatmosphäre) gibt man unter Rühren bei 70 - 75 °C im Laufe von 48 Stunden 7,2 g BDA $\text{Fe}(\text{CO})_3$ in 1,0 g-Portionen. Nach dem Erkalten filtriert man die Lösung über eine 10 x 2 cm Kieselgelsäule und wäscht mit Benzol nach. Die Lösung wird am Rotationsverdampfer eingeeengt und zur vollständigen Reinigung über einer Kieselgelsäule (30 x 2 cm) mit Hexan-Äther 6 : 1 chromatographiert.

Nach dem Einengen läßt man im Kühlschrank kristallisieren.

	Ausbeute	Fp.
<u>22a</u>	3,6 g = 95%	87,5 °C
<u>22b</u>	0,60 g = 16%	80,5 °C

NMR-Untersuchung ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{TMS}$):

Der besseren Kennzeichnung wegen werden die Wasserstoffe entsprechend der Darstellung hervorgehoben.



Lage in ppm		Protonen
<u>22a</u>	<u>22b</u>	
4,93	4,68	H^3, H^4 ; AA'-Teil
2,75	2,55	H^2, H^5 ; XX'-Teil
2,03	1,40	H^1, H^6 ; verbr. Singul.
0,80	1,25	H^7, H^8 ; Singulett
0,63	0,78	CH_3 ; Singulett

7.2.1. Benzalaceton-eisentricarbonyl ($\text{BDA} \cdot \text{Fe(CO)}_3$)

15,6 g Benzalaceton und 39,0 g $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ werden in 150 ml entgastem Benzol über Argon 4,5 Stunden bei 50 - 60 °C erhitzt. Die tiefrote Reaktionsmischung wird filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen (Kühlfalle und Vorlage mit Aceton und Trockeneis kühlen!).

Anschließend chromatographiert man auf Kieselgel mit Benzol.

Auftrennung auf Kieselgel 60; 0,2 - 0,5 mm

Säule : 1,20 m x 5 cm

<u>Substanz</u>	<u>R_F - Wert</u>
BDA·Fe(CO) ₃	0,35
BDA	0,22

Ausbeute: 10,5 g (33%)

7.2.2. Eisen-enneacarbonyl Fe₂(CO)₉

Zu ca. 2 l einer Essigsäurelösung, bestehend aus 80 % Eisessig und 20 % Essigsäureanhydrid, werden 330 g Eisenpentacarbonyl gegeben und 2-3 Tage wird unter Rühren mit einer HPK-125 unter Rühren belichtet. Der gebildete goldgelbe Niederschlag von Fe₂(CO)₉ wird auf einem Büchnertrichter abgesaugt und mit ca. 3 l Methanol essigsäurefrei gewaschen. Die Essigsäurelösung ist für weitere Photolysen zu verwenden. Der Niederschlag an Fe₂(CO)₉ wird anschließend mit 2 l Äther getrocknet und in Braunglasflaschen unter Argon im Kühlschrank aufbewahrt.

Belichtungsdauer: 96,7 Stunden

Ausbeute: 220 g (53,5 %)

7.3. trans-2,5-Dibrom-8-methyl-8-cyano-tricyclo[4.3.0.0'^{7,9}]-non-2-ene (24a und 24b)

In die auf -20 °C gekühlten Lösungen von 1,0 g Fe(CO)₃ - Komplex 22a bzw. 22b in jeweils 30 ml Aceton/Wasser 4 : 1 wer-

den 8,3 g Cer(IV)ammoniumnitrat innerhalb kürzester Zeit hinzugegeben. Nach Ende der Zugabe wird nach kurzem Weiterrühren (ca. 5 Minuten) mit Äther von -20°C extrahiert. (Der Scheidetrichter wird im Tiefkühlschrank vorgekühlt.) Es wird zweimal mit 30 ml Äther gewaschen. Anschließend wird die Ätherphase mit 50 ml einer Wasser- FeSO_4 -Lösung von -10°C behandelt. Man trocknet mit wenig MgSO_4 und zieht den Äther mit einer vorgekühlten Pipette von dem MgSO_4 ab. Über einer kleinen Kolonne wird der Äther bei -20°C mit Hilfe einer Ölpumpe abdestilliert (Vorlage: -70°C). Der erhaltene Rückstand wird mit 15 ml vorgekühltem Chloroform aufgenommen und bei -60°C bromiert. Es wurden ca. 550 μl einer Bromlösung (3,01 g/10 ml Chloroform) verbraucht.

Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und zieht das Chloroform am Rotationsverdampfer ab. Der erhaltene Rückstand wird mit wenig Äther gewaschen.

	Ausbeute		Fp.
<u>24a</u>	0,831 g	= 78 %	$90,5^{\circ}\text{C}$
<u>24b</u>	0,320 g	= 30 %	169°C

NMR-Untersuchung (24a: CDCl_3 , 24b: C_6D_6 ; TMS)

Lage in ppm		Protonen
<u>24a</u>	<u>24b</u>	
6,2	5,9	olefinisch, Multiplett
5,1	4,9	allylisch, syn, Mult.
4,9	4,35	allylisch, anti, "
2,6	2,95	4.3.0 -Brückenkopf, Mult.
2,1	1,9	Cyclopropanwasserstoffe,
1,9	1,25	" " , Dublett
1,53	0,29	Methylgruppe, Singulett

7.4. 3-Brom-9-methyl-9-cyano-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-triene 26a und 26b

0,25 g der Dibromide 24a bzw. 24b, gelöst in jeweils 3 ml absolutem DMSO, gibt man tropfenweise zu 0,272 g Kalium-t-butanolat, gelöst in 3 ml DMSO, bei 50 °C, wobei mit der Ölpumpe evakuiert wird. Die Eliminierungsprodukte werden in einer mit Aceton/Trockeneis gekühlten Vorlage aufgefangen. Zu dem Destillat gibt man 50 ml Pentan und wäscht die Pentanlösung dann dreimal mit 20 ml Eiswasser. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, und das Pentan wird über einer Füllkörperkolonne abdestilliert.

Ausbeute	
<u>26a</u>	0,0822 g = 45 %
<u>26b</u>	0,0750 g = 41 %

NMR-Untersuchung (CCl_4/TMS):

Lage in ppm		H-Atome
<u>26a</u>	<u>26b</u>	
6,0	5,95	5, olef., Multiplett
1,75	2,25	2, Brückenkopf, verbr. Sing.
1,47	1,20	3, Methylgruppe, Singulett

7.4.1. Umsetzung von 24a mit Kaliumhydrid

200 mg KH-Öl-Gemisch (50 %) werden in 5 ml Trimethylen-
amin im Laufe von 20 Minuten unter Rühren gelöst. Anschlies-
send gibt man tropfenweise 0,340 g des Dibromides 24a, ge-
löst in 1 ml Benzol p. a., hinzu. Nach vollendeter Zugabe
läßt man für 20 Minuten weiterreagieren. Das Reaktionsge-
misch wird anschließend auf 50 ml Eiswasser geschüttet und
mit Äther extrahiert. Die Ätherphase wird mit einer wäßri-
gen NH_4Cl - lösung behandelt; danach wird sie mit Wasser
gewaschen. Nach dem Trocknen mit MgSO_4 wird am Rotations-
verdampfer eingeengt.

Es wird nur das Monobromid 26a isoliert.

Ausbeute: 155 mg = 62 %

7.4.2. Umsetzung von 24a mit Kaliumamid

In einem 100 ml Dreihalskolben werden 50 ml Ammoniak unter Zuhilfenahme einer Aceton-Trockeneis-Mischung kondensiert. Unter Rühren werden nun 0,50 g fein zerschnitteltes Kalium in den flüssigen Ammoniak gegeben. Nach vollständigem Auflösen läßt man den Ammoniak abdampfen und gibt 10 ml Di-n-butyläther hinzu, nachdem ca. 40 ml NH_3 abgedampft sind. Ist der Ammoniak vollständig abgedampft, so erfolgt bei Raumtemperatur die Zugabe des Dibromides 24a (0,60 g in 5 ml Di-n-butyläther). Unter Erwärmen auf 35 bis 40 °C läßt man eine halbe Stunde nachrühren. Die Aufarbeitung erfolgt durch Extraktion mit Äther und Waschen der Ätherphase mit Wasser. Nach dem Trocknen der Ätherphase mit MgSO_4 wird das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wird als Monobromid 26a ausgewiesen.

Ausbeute: 0,170 g = 38 %

7.5. syn-4-Cyano-4-methyl-10,11-dioxa-tetracyclo- [5.2.2.0^{2,6}0^{3,5}]undec-8-en (27)

0,80 g Fe-Komplex 22a werden in 25 ml Aceton/Wasser 4:1 bei -20 °C mit 6,7 g Cer(IV)ammoniumnitrat wie bereits unter 7.3. beschrieben degradiert. Die Aufarbeitung unterscheidet sich nur dadurch, daß an Stelle von Äther Methylenchlorid zur Extraktion verwendet wird. Diese getrock-

nete Methylenchloridlösung wird unmittelbar in eine auf -20°C vorgekühlte Photolyseapparatur eingebracht und mit CH_2Cl_2 auf 450 ml verdünnt. Unter Rühren wird eine Lösung von ca. 70 mg Rose-Bengal in 50 ml Isopropanol hinzugegeben. Nach Einschalten eines mäßigen Sauerstoffstromes wird mit einer HPK-125-Lampe für 2 Stunden photolysiert.

Anschließend wird die Reaktionslösung bei Raumtemperatur am Rotationsverdampfer eingeengt.

Das bemerkenswert stabile Peroxid wird chromatographisch mit Hexan/Äther, 6 : 1, auf Kieselgel von seinen Verunreinigungen abgetrennt (Peroxid läuft nicht).

Als Nebenprodukt wird das Diepoxid 28 isoliert.

	Ausbeute	Fp./ $^{\circ}\text{C}$
Peroxid	0,485 g = 91,5%	130,5
Diepoxid	0,043 g = 8%	112

NMR-Spektrum des Peroxides 27 (CDCl_3/TMS):

$\delta = 6,83$ ppm (Quartett, 2 H), $\delta = 4,8$ ppm (Multipllett, 2 H), $\delta = 2,75$ ppm (Multipllett, 2 H), $\delta = 1,50$ ppm (Tripllett, 2 H), $\delta = 1,27$ ppm (Singulett, 3 H)

MS - Untersuchung (70 eV):

m^+/e : 189, m^+/e - O_2 : 157

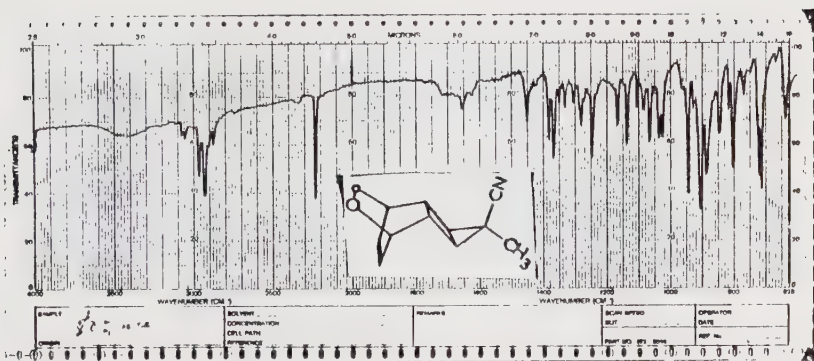


Abbildung 23: IR-Spektrum von 27, KBr-Preßling

Charakteristisch: $\nu_{CN} = 2240 \text{ cm}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$ von Diepoxid 28 (CDCl_3/TMS):

$\delta = 3,60 \text{ ppm}$ (Dublett, 2 H), $\delta = 2,95 \text{ ppm}$ (Dublett, 2 H),

$\delta = 2,38 \text{ ppm}$ (verbr. Singulett, 2 H), $\delta = 1,75 \text{ ppm}$

(Singulett, 2 H), $\delta = 1,35 \text{ ppm}$ (Singulett, 3 H)

Das IR-Spektrum von 28 zeigt Banden bei 2240, 950 und 750 cm^{-1} (s. auch Abbildung 24).

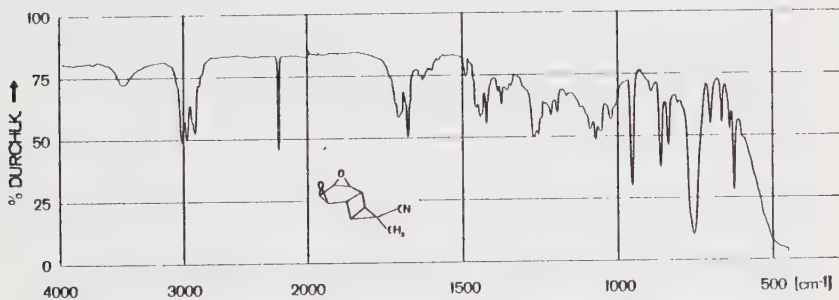


Abbildung 24: IR-Spektrum von 28, KBr-Preßling

MS-Untersuchung (70 eV):

$$m^+/e - 0 = 173, \quad m^+/e - 20 = 157$$

7.6. cis-exo-2,5-Dihydroxy-syn-8-cyano-8-methyl-tricyclo-
[4.3.0.0^{7,9}]nona-2-en (22)

Zu einer Lösung von 0,35 g Thioharnstoff in 5 ml Methanol p. a. werden zügig 0,315 g Peroxid 22 in 5 ml Methanol p. a. gegeben. Die Lösung trübt sich nach kurzer Zeit durch ausfallenden Schwefel. Ist die Zugabe beendet, so läßt man noch für 1,5 Stunden nachrühren. Anschließend schüttet man die Lösung auf 50 ml Eiswasser und extrahiert 3 x mit 20 ml Äther. Die getrocknete Ätherlösung ($MgSO_4$) wird am Rotationsverdampfer eingengt. Das Diol verbleibt als viskose Flüssigkeit.

$$\text{Ausbeute:} \quad 0,304 \text{ g} = 95,5 \%$$

1H -NMR ($CDCl_3/TMS$):

$\delta = 6,27$ ppm (Quartett, 2 H), $\delta = 4,15$ ppm (Multipllett, 2 H),
 $\delta = 3,6$ ppm (Multipllett, 2 H), $\delta = 2,40$ ppm (Singulett, 2 H),
 $\delta = 1,43$ ppm (Singulett, 2 H), $\delta = 1,20$ ppm (Singulett, 3 H)

MS-Spektrum (70 eV):

$$m^+/e = 191$$

IR-Spektrum: Banden bei 3400, 2230, 1150 und 1050 cm^{-1}
s. auch Abbildung 25

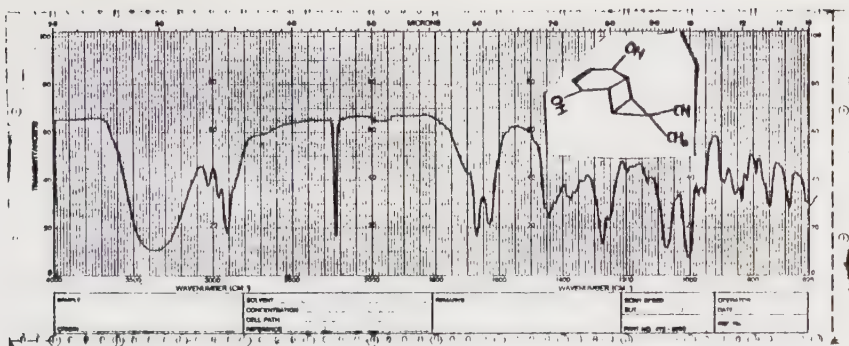


Abbildung 25: IR-Spektrum von 29, KBr-Freßling

7.7. syn-8-Cyano-8-methyl-tricyclo[4.3.0.0^{7,9}]nona-2-en-2,5-dion (30)

0,86 g Diol 29 werden in 30 ml Chloroform p. a. gelöst und mit 4 g aktiviertem Mangandioxid für 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird anschließend filtriert und am Rotationsverdampfer eingengt.

Das Diketon 30 fällt als kristalline Substanz nahezu quantitativ an.

Hochreines Diketon ist chromatographisch an präparativen Kieselgelplatten mit Chloroform als Laufmittel zu erhalten.

(R_F -Wert: 0,33)

Ausbeute: 0,835 g = 99 % Fp. = 162,5 °C (Z.)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS):

$\delta = 6,92$ ppm (Singulett, 2 H)

$\delta = 3,15$ " (" , 2 H)

$\delta = 2,18$ " (" , 2 H)

$\delta = 1,43$ ppm (Singulett, 3 H)

IR-Spektrum (KBr-Preßling): Absorptionen bei 2240 ($-\text{CN}$)
und 1680 cm^{-1} (Ketogruppe)

UV (n-Hexan): $\lambda = 285\text{ nm}$, $\epsilon = 610$; $\lambda = 218\text{ nm}$, $\epsilon = 8400$

MS-Untersuchung (70 eV):

$m^+/e = 187$; $m^+/e - \text{CO} = 159$; $m^+/e - 2\text{ CO} = 131$

7.7.1. Umsetzung des Diketons $\underline{\underline{30}}$ mit Kalium-t-butanolat

85 mg Diketon $\underline{\underline{30}}$ werden in 2 ml DMSO gelöst und zu einer Lösung von 110 mg Kalium-t-butanolat in 2 ml DMSO bei 0 bis 5°C getropft. Es tritt augenblicklich eine Schwarzfärbung auf. Man läßt 10 Minuten nachrühren und gießt das Reaktionsgemisch auf Eiswasser. Nach dem Aufarbeiten (Ätherextraktion, Trocknen der Ätherphase, Einengen) und der anschließenden NMR-Untersuchung ist keine definitive Aussage möglich. Das Produkt war offensichtlich polymerisiert.

7.7.2 Umsetzung des Diketons $\underline{\underline{30}}$ mit NaOD

85 mg des Diketons $\underline{\underline{30}}$ werden in 2 ml $\text{DMSO-}d_6$ gelöst. Mit Hilfe einer Spritze wird eine NaOD-Lösung (90 mg NaOD in

1 ml D_2O) bei 0 bis 5 °C hinzugegeben. Es war das gleiche Verhalten wie unter 7.7.1. zu beobachten: augenblickliche Schwarzfärbung. Die NMR-Untersuchung kennzeichnete eine Polymerisation.

7.7.3. Umsetzung des Diketons $\underline{30}$ mit NaH

Eine Lösung von 50 mg Diketon $\underline{30}$ in 2 ml THF wird auf 0 °C abgekühlt und mit einer Lösung von 30 mg NaH in 1 ml THF versetzt. Die im Gegensatz zu 7.7.1. und 7.7.2. beschriebene spontane Schwarzfärbung der Reaktionslösung trat hier wesentlich verzögerter auf. Nach einer Reaktionszeit von einer halben Stunde wurde aufgearbeitet. Die NMR-Untersuchung zeigte die völlige Abwesenheit des Diketons $\underline{30}$ sowie die Abwesenheit aromatischer Signale an. Im Bereich zwischen 1,5 und 2,5 ppm wurde nur ein komplexes Multiplett ausgewiesen.

7.7.4. Umsetzung des Diketons $\underline{30}$ mit $LiN(i-Prop.)_2$

274 mg Diisopropylamin werden in 10 ml THF abs. unter Argon auf -80 °C abgekühlt; anschließend gibt man 1,83 ml einer Butyllithiumlösung (1,5 molare Lösung in Hexan) hinzu und läßt auf 0 °C auftauen. Die Lösung wird wieder auf -80 °C abgekühlt und mit der Diketonlösung (102 mg Diketon in 3 ml THF abs.) versetzt. Man läßt 15 Minuten rühren. Anschließend wird die Lösung mit 0,36 ml Trimethylchlorsilan versetzt und langsam abgetaut. Ab -30 °C

beginnt man mit Hilfe der Ölpumpe das Lösungsmittel abzusaugen. Den Rückstand nimmt man nach Belüften mit Argon mit CDCl_3 auf und filtriert in ein mit Argon gespültes NMR-Röhrchen.

Die NMR-Aufnahme zeigt keine aromatischen sowie keine olefinischen Signale an. Eine säulenchromatographische Auftrennung (15 x 2 cm, Kieselgel 60) liefert ein gelbliches Öl.

Eine geringfügige Abänderung, wobei an Stelle von Trimethylchlorsilan D_2SO_4 konz. (1 ml) eingesetzt wurde, erbrachte das gleiche Ergebnis.

7.7.5. Umsetzung des Diketons $\underline{\underline{30}}$ mit Essigsäureanhydrid - Pyridin

50 mg Diketon $\underline{\underline{30}}$ werden in einem Gemisch von 2 ml Acetanhydrid/Pyridin 1 : 1 für 1 Stunde im siedenden Wasserbad erwärmt. Die heisse Lösung wird mit wenig Eiswasser versetzt und mit 10 ml Äther extrahiert. Anschließend wird die Ätherphase mit einer wässrigen NH_4Cl -Lösung gewaschen. Der Rückstand wird nach dem Einengen NMR-spektroskopisch untersucht. Es wird nahezu unverändertes Diketon neben geringfügigen Signalen im Bereich von 1,5 bis 2,5 ppm beobachtet.

7.7.6. Umsetzung des Diketons $\underline{\underline{30}}$ mit LiH

30 mg LiH werden in 5 ml THF abs. unter Argon auf -20°C abgekühlt. Anschließend gibt man 100 mg des Diketons in 3 ml THF abs. hinzu. Nach erfolgter Zugabe läßt man abtauen und erwärmt weiter bis auf 60°C . Diese Temperatur wird ca. 1 Stunde gehalten. Nun kühlt man wieder auf 0°C ab und versetzt die Lösung mit 0,35 ml Trimethylchlorsilan. Man erwärmt langsam auf Raumtemperatur und zieht das Lösungsmittel mit Hilfe der Ölpumpe ab. Der Rückstand wird mit CDCl_3 aufgenommen und NMR-spektroskopisch untersucht. Es liegt unverändertes Diketon vor.

7.7.7. Umsetzung des Diketons $\underline{\underline{30}}$ mit $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$

Eine Lösung von 50 mg Diketon in 1 ml CDCl_3 wurde mit 1 ml $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ versetzt und für 20 Minuten im siedenden Wasserbad erwärmt. Die anschließende NMR-Untersuchung dieser Lösung zeigte nicht umgesetztes Diketon an.

Zugesetztes Acetanhydrid erbrachte ebenfalls nach Erwärmen im Wasserbad für den gleichen Zeitraum keine Veränderung.

7.7.8. Umsetzung des Diketons $\underline{\underline{30}}$ mit $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{HBr}$

50 mg Diketon werden in 1 ml $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ gelöst und anschließend wird 1 ml HBr 60 %-ig zugesetzt. Nach 14 Stunden bei Raumtemperatur versetzt man mit Eiswasser und extrahiert mit wenig Äther. Die Ätherphase wird mit einer wäßrigen

NaHCO_3 -Lösung gewaschen, mit MgSO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand wird mit CDCl_3 aufgenommen und untersucht. Es wird nur das Diketon nachgewiesen.

7.7.9. Umsetzung des Diketons $\underline{\underline{30}}$ mit $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{HCl}$

80 mg Diketon werden in 2 ml Eisessig gelöst und anschließend mit 1 ml HCl konz. versetzt. Man läßt für 2 Stunden bei Raumtemperatur stehen und arbeitet wie unter 7.7.8. beschrieben auf. Die Untersuchung ergibt unverändertes Diketon $\underline{\underline{30}}$.

7.7.10. Umsetzung des Diketons $\underline{\underline{30}}$ mit $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{HCl}/\text{SnCl}_2$

Der Versuch unter 7.7.9. erfährt eine Erweiterung derart, daß zu dem angeführten Ansatz 1 ml einer SnCl_2 -Lösung (10 g SnCl_2 in 20 ml HCl konz. + H_2O auf 100 ml) gegeben werden. Diese Lösung wird zwei Stunden auf 60°C gehalten. Nach dem Abkühlen wird wie oben angeführt gearbeitet. Es wird nahezu reines Diketon wiedergewonnen. Aromatische Signale werden in dem NMR-Spektrum nicht ausgewiesen.

7.7.11. Versuch zur photochemischen Oxidation des
Diketons 30

0,105 g Diketon werden in 5 ml Toluol gelöst und mit 200 mg Chloranil veretzt. Die Lösung wird in ein Reagenzglas überführt, das unter einem geringen Argonstrom steht. Man kühlt die Lösung auf -20°C ab und photolysiert für 5 Stunden mit einer HPK-Lampe. Ein Aliquot wird abgenommen und NMR-spektroskopisch untersucht. Die charakteristischen Signale des Diketons sind erhalten geblieben. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Aufnehmen des Rückstandes mit CDCl_3 sind keine aromatischen Signale zu erkennen.

7.8. Versuch zur photochemischen Oxidation des syn-8-Cyano-
8-methyl-tricyclo[4.3.0.0^{7,9}]nona-2,4-diens (22a)

0,25 g Fe-Komplex 22a werden in 10 ml Aceton/Wasser 4 : 1 gelöst und unter Argon auf -20°C abgekühlt. In kurzer Zeit werden 2,0 g Ce(IV)ammoniumnitrat zu der Lösung gegeben. Nach beendeter CO - Entwicklung wird die Lösung auf ca. 20 ml Eiswasser geschüttet und mit 2 x 10 ml vorgekühltem Äther extrahiert. Die Ätherphase wird mit 10 ml Eiswasser gewaschen, das mit FeSO_4 angereichert ist. Anschließend wird die Ätherphase mit MgSO_4 getrocknet und sofort mit einer vorgekühlten Pipette abgezogen. Bei -20°C wird der Äther mit Hilfe einer Ölpumpe abdestilliert. Der Rückstand wird mit 3 ml Toluol- d_8 aufgenommen und in ein NMR-

nachheren überführt, das mit Argon gesättigt worden ist.

Nach Zugabe von 3,0 mg Chloranil wird bei -20°C mit einer HFK-Lampe für 14 Stunden bestrahlt.

Eine Tieftemperatur-NMR-Untersuchung zeigt ausschließlich den Triebius III an. Nach dem Auflauen beobachtet man das syn-9-Cyano-9-methyl-bicyclo[6.1.1]nona-2,4,6-trien (IIIa).

7.9. exo-dis-2,6-Dichlorbicyclo[2.2.0]hex-2-en (35)

20,5 g Anthranilsäure werden unter Rühren in 150 ml THF gelöst. Nach Zusatz von 0,5 g Trichloroessigsäure wird auf 15°C abgekühlt. Nun gibt man 34,7 ml 1-Amylnitrit zu der Lösung und läßt bei dieser Temperatur für 1,5 Stunden nachrühren. Es fällt feinverteiltes Diazoniumcarboxylat aus. Man kühlt mit Eis auf 5°C ab.

Der Niederschlag wird bei schwachem Wasserstrahlvakuum abgesaugt und noch, bevor der Niederschlag vom Lösungsmittel befreit ist, mit 1,2-Dichloräthan übergossen. Das 1,2-Dichloräthan wird nahezu vollständig abgesaugt, und der Filterkuchen wird erneut mit 1,2-Dichloräthan benetzt.

Der feuchte Filterkuchen (wichtig!) wird unmittelbar verarbeitet.

Das derart gewonnene Diazoniumcarboxylat wird portionsweise über einen Leittrichter von einer 3/4 Stunde zu einer mit einem Magnetrührer bewegten Lösung (Temperatur des Ölbades: 75°C) von 15 g cis-3,4-Dichlorcyclobuten⁽⁴⁸⁾ in 40 ml

1,2-Dichloräthan. Nach erfolgter Zugabe rührt man noch 1,5 Stunden. Ist die Lösung erkaltet, so wird das Lösungsmittel unter geringem Erwärmen am Rotationsverdampfer abgezogen. Das nicht umgesetzte cis-3,4-Dichlorcyclobuten wird mit Hilfe einer Kurzwegdestillation bei 0,2 Torr isoliert. Das verbleibende schwarzgefärbte, ölige Produkt filtriert man über eine kurze Kieselgelsäule (15 x 2,5 cm) und wäscht mit Hexan. Dieses vorgereinigte Produkt wird dünn-schichtchromatographisch an präparativen Kieselgelplatten mit Hexan als Laufmittel von den Verunreinigungen (Biphenylen und 1,2-Dichlor-4-phenylbuta-1,3-dien) abgetrennt. Eine zweite DC-Abtrennung liefert hochreines Produkt. Die Ausbeuten schwanken zwischen 2 und 6,5 %. Das ^1H -NMR-Spektrum dieser Verbindung (s. auch Abbildung 26) stimmt mit der Literatur überein.

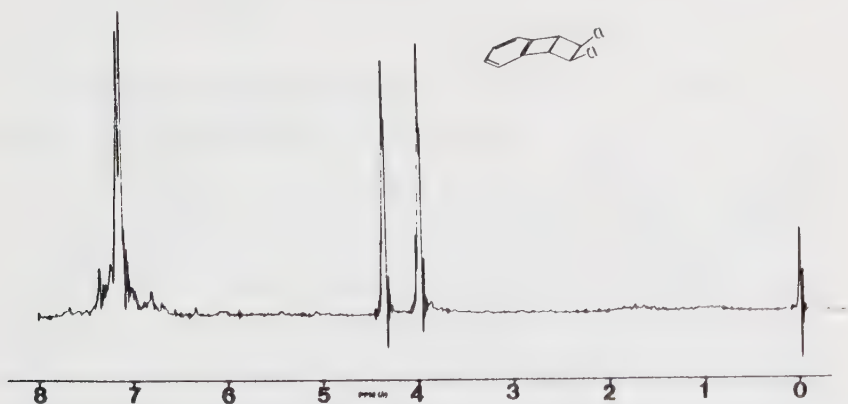


Abbildung 26: ^1H -NMR-Spektrum von exo-cis-5,6-Dichlorbenzobicyclo[2.2.0]hex-2-en (35), (CCl_4 , TMS)

7.10. Benzobicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien (36)

Die Lösung von 3,6 g Phenanthren in 30 ml absol. Dimethoxyäthan wird im Eisbad unter Argon mit 1,2 g Natriumspänen 0,5 Std. gerührt. Anschließend drückt man mittels Argon die entstandene dunkelgrüne Lösung von Dinatriumphenanthren durch ein Glasrohr mit Glaswollestopfen in die gerührte, eisgekühlte Lösung von 0,95 g Dichlorbenzobicyclo[2.2.0]hexen 35 in 25 ml absol. Dimethoxyäthan. Die Reaktionslösung wird eine halbe Stunde bei 0 °C und eine halbe Stunde bei Raumtemperatur gerührt, mit 100 ml feuchtem Äther hydrolysiert, mit vier 50 ml Portionen Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Einengen am Rotationsverdampfer im Vakuum bei 0 °C wird der feste Rückstand einer Hochvakuumdestillation (25 °C, 10⁻⁴ Torr). unterworfen. In der nachgeschalteten -196 °C kalten Kühlfalle schlägt sich eine leicht bewegliche Flüssigkeit nieder, die laut NMR-Analyse (s. Abbildung 27) aus dem Hemidewarnaphthalin besteht. Hochreines Benzobicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien (36) erhält man dünnschichtchromatographisch an Kieselgel bei 0 bis -5 °C mit Hexan als Laufmittel. Bedingt durch die Thermolabilität sollte das Derivat 36 jedoch ohne Abtrennung vom Phenanthren sofort verarbeitet werden. Das Phenanthren beeinflusst in keiner Weise die Hydrierung zu dem Benzobicyclo[2.2.0]hex-2-en (34). Die Ausbeute an hochreinem Produkt beträgt 0,28 g (42%).

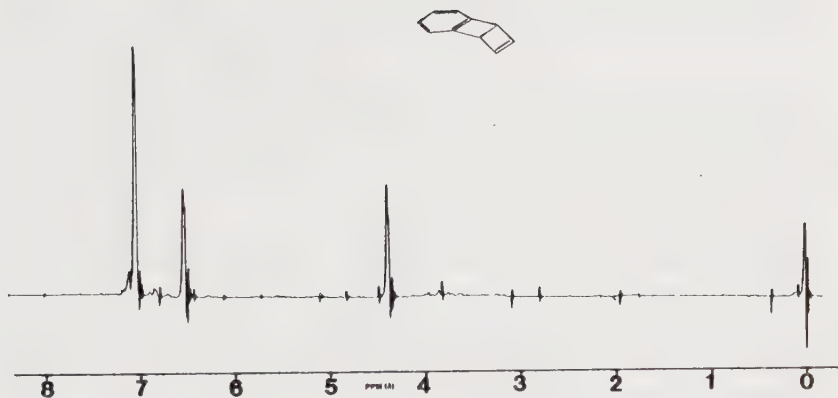


Abbildung 27: ^1H -NMR-Spektrum von Benzobicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien (36), (CCl_4 , innerer Standard: TMS, 60 MHz)

Das obige ^1H -NMR-Spektrum ist mit den von McDonald³⁷⁾ angegebenen Daten identisch.

7.11. Benzobicyclo[2.2.0]hex-2-en (31)

0,250 g Benzobicyclo [2.2.0] hexa-2,5-dien werden in 5 ml getr. Methanol gelöst. Zu dieser Lösung wird 1 g Dikaliumazodicarboxylat⁵⁹⁾ gegeben. Man spült die Apparatur mit Argon und läßt auf 0 °C abkühlen. Unter Rühren wird langsam eine Lösung von 1 ml Eisessig in 5 ml trockenem Methanol über einen Zeitraum von 2 Stunden zutropfen lassen. Hierbei löst sich das Dikaliumsalz der Azodicarbonsäure auf. Man rührt weitere 2 Stunden nach beendeter Zugabe weiter. Anschließend wird

die Reaktionsmischung in einen Scheidetrichter überführt und mit 50 ml Äther versetzt. Die Ätherphase wird mit einer wäßrigen Na_2CO_3 -Lösung und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit MgSO_4 wird der Äther bei 0°C am Rotationsverdampfer im Vakuum abgezogen.

Hierbei fällt das Benzobicyclo[2.2.0]hex-2-en (34) quantitativ an. Durch Umkondensieren (30°C , 10^{-3} Torr) bzw. Dünnschichtchromatographie (Kieselgel, Hexan) erhält man hochreines Produkt.

Das NMR- (Abbildung 6) und IR-Spektrum (Abbildung 28) stehen übereinstimmend für die Struktur (s. auch Mc Donald).

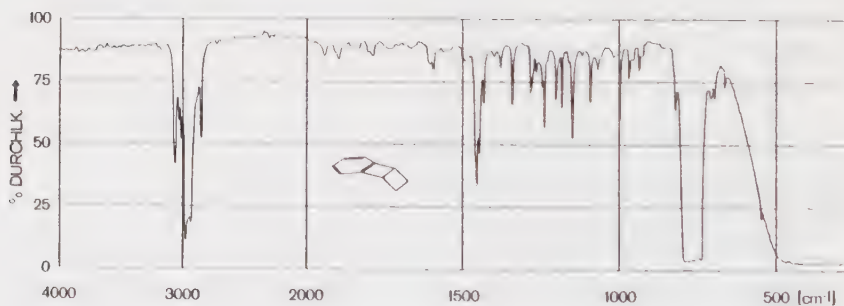


Abbildung 28: IR-Spektrum von Benzobicyclo[2.2.0]hex-2-en (34), in Substanz

7.12. 2,3-Benzobicyclo[2.2.2]okt-2-en-endo-5,6-dicarbon-
säureanhydrid (38)

0,100 g Benzobicyclo[2.2.0]hex-2-en (34) werden mit 0,755 g Maleinsäureanhydrid in 5 ml Benzol in einem abgeschmolzenen Glasrohr für 1 Stunde auf 100 °C (Ölbad) erwärmt. Nach dem Erkalten wird die Probenlösung eingeeengt und das überschüssige MSA durch Sublimation entfernt. Der verbleibende Rückstand liefert durch Umkristallisieren reines Addukt 38.

Ausbeute: 0,170 g = 98 % Fp. 191 °C

NMR-Untersuchung ($\text{CD}_3\text{CN}/\text{CCl}_4$ 1 : 1):

δ = 7,25 ppm (Singulett, 4 H), δ = 3,50 ppm (verbr. Singulett, 2 H), δ = 3,45 ppm (Dublett, 2 H), δ = 1,88 und δ = 1,52 ppm (Multiplett, 4 H)

IR-Spektrum (KBr-Preßling):

Banden bei 3030, 1810, 1850, 1770, 1250 und 1050 cm^{-1}

MS-Spektrum:

$m^+/e = 228$, Basispeak $m^+/e = 130$

UV-Spektrum (CH_3CN):

$\lambda = 274$ nm, $\epsilon = 235$; $\lambda = 258$ nm, $\epsilon = 385$; $\lambda = 253$ nm, $\epsilon = 230$;

$\lambda = 208$ nm, $\epsilon = 8500$; $\lambda = 185$ nm, $\epsilon = 22400$

7.13. Dilatometrische Messung

7.13.1. Dilatometer und Probenvorbereitung

Das verwendete Dilatometer ist in Abbildung 29 wiedergege-

ben. Die Glasspirale (Fyrex-Rohr,

$\phi_a = 9 \text{ mm}$; $\phi_i = 5 \text{ mm}$) hat ein

Volumen von etwa 35 ml. Die Meßka-

pillare (Verbindung Glasspirale

zum Überlaufgefäß) besitzt eine

Präzisionsbohrung von 0,58 mm im

Durchmesser und eine mm - Einteil-

lung. Zur Aufnahme überschüssiger

Reaktionslösung dient das Über-

laufgefäß. Zum Füllen mit der Meß-

lösung werden beide Sperrhähne ge-

öffnet. Mit Hilfe einer Pipette

läßt man die Probe in die Glasspi-

rale einlaufen und zwar so, daß

sich keine Luftblasen bilden. Ist

die erforderliche Menge eingefüllt;

der Flüssigkeitsstand befindet sich

im unteren Teil der Meßkapillare,

so wird der untere Brand-Sperrhahn

zugedreht.

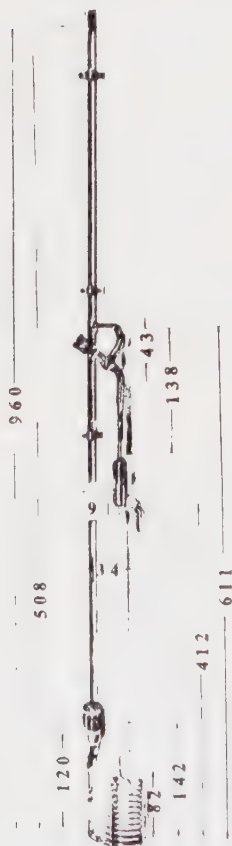


Abb. 29: Dilatometer

Zur kinetischen Messung wird das Dilatometer so in den Thermostaten eingetaucht, daß es bis

unterhalb des oberen Sperrhahnes eintaucht. Nach vollständigem Temperieren (es fließt keine Lösung mehr in das Überlaufgefäß) wird der Hahn ebenfalls verschlossen. Mit Hilfe der Feintemperaturregelung für die Badflüssigkeit ist es möglich, den Flüssigkeitsstand in den Meßteil der Kapillare zu holen.

Nach vollständiger Kalibrierung wird der Meniskusstand h_0 zur Nullzeit abgelesen und das Absinken des Flüssigkeitsspiegels in der Meßkapillare mit Hilfe eines Kathetometers beobachtet. Der Endpunkt (h_∞) wird nach etwa 10 Halbwertszeiten erreicht.

7.13.2. Kinetik der Benzobicyclo[2.2.0]hex-2-en-öffnung zum o-Chinodimethan 37

In einem 50 ml Meßkolben werden 130 mg Benzobicyclo[2.2.0]-hex-2-en (34) und 980,6 mg Maleinsäureanhydrid eingewogen und mit Anisol auf 50 ml aufgefüllt.

Die Volumenkontraktion dieser Lösung wird dilatometrisch bei fünf Temperaturen im Bereich von 70 bis 107 °C untersucht. Da unter den gewählten Konzentrationsbedingungen die Reaktion nach pseudo.- erster Ordnung verläuft, sind Nullzeit und somit h_0 frei wählbar. Aus den registrierten Meßgrößen h_0 , h_t und h_∞ bei den jeweiligen Temperaturen werden die Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung nach der Beziehung (1) errechnet.

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{h_0 - h_\infty}{h_t - h_\infty} \quad (1)$$

Aus den Meßwerten (s. Anhang) ergeben sich die folgenden k-Werte:

$k \cdot 10^4 / s^{-1}$	$T / ^\circ C$
0,09072	69,09
0,2825	79,89
0,9115	87,96
2,9520	99,42
6,7374	107,26

7.14. syn-4,5-Benzotricyclo[6.2.0.0^{2,7}]deca-4,9-dien-3,6-dion (40)

Eine Lösung von 10 g 1,4-Naphthochinon und 4,5 g Cyclobutadieneisentricarbonyl⁽⁶⁰⁾ in 200 ml Aceton p. a. wird unter starkem Rühren mit 30 g Ce(IV)ammoniumnitrat in kleinen Portionen versetzt. Nach beendeter Zugabe wird die Mischung für eine Viertelstunde gerührt, mit dem dreifachen Volumen einer gesättigten Kochsalzlösung versetzt und mit 3 x 70 ml Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherphasen werden einmal mit einer Kochsalzlösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Das Addukt 40 kristallisiert aus Äther im Kühlschrank in gelbroten Nadeln. Im Laufe der Zeit färben sich die Kristalle dunkelbraun.

Nach wiederholtem Umkristallisieren ist das Produkt naphthochinonfrei.

Ausbeute: 2,01 g = 40,5 % Fp. 155 °C

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 /TMS):

δ = 7,99 ppm (Multiplett, 4 H)

δ = 6,17 ppm (Singulett, 2 H)

δ = 3,92 ppm (Singulett, 2 H)

IR-Spektrum (KBr-Preßling):

Banden bei 3030, 1670 und 1580 cm^{-1}

MS-Spektrum:

m^+/e = 210; Basispeak m^+/e = 154 (Molekülpeak - 2 CO)

UV-Untersuchung (CH_3CN):

λ = 308, ϵ = 1490; λ = 296, ϵ = 1450; λ = 250, ϵ = 9900;

λ = 225, ϵ = 31000

7.15. syn-4,5-Benzotricyclo[6.2.0. $0^{2,7}$]deca-4,9-dien-cis-endo-3,6-diol (41)

In einer 250 ml Rührapparatur legt man 0,75 g LiAlH_4 in 50 ml Tetrahydrofuran vor und tropft unter ständigem Rühren eine Lösung von 2,76 g Diketon 40 in 50 ml THF so zu, daß die Reaktion unter Kontrolle gehalten werden kann.

Nach Beendigung des Zutropfens rührt man noch 2 Stunden.

Dann kühlt man mit Eiswasser und läßt vorsichtig 10 ml

einer gesättigten Na_2SO_4 -Lösung zulaufen, um überschüssiges LiAlH_4 zu zerstören. Anschließend überführt man die Lösung in einen Scheidetrichter und extrahiert 3 x mit 50 ml Äther. Die organische Phase wird getrocknet und zur Trockene am Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand wird mit möglichst wenig Aceton p. a. aufgenommen und im Kühlschrank zur Kristallisation gebracht. Das Diol 41 kristallisiert in Form farbloser Nadeln in sehr großer Reinheit aus.

Ausbeute: 2,58 g = 91,7 % Fp. 131 °C

^1H -NMR-Spektrum (DMSO- d_6 /TMS):

δ = 7,17 ppm (Multiplett, 4 H)

δ = 5,27 " (Singulett, 2 H)

δ = 4,82 " (Singulett, 2 H)

δ = 4,53 " (Dublett, 2 H)

δ = 3,07 ppm (br. Singulett, 4 H)

Im IR-Spektrum, Abbildung 30, tritt die Struktur dieser Verbindung hervor: Banden bei 3300, 3030 und im Bereich zwischen 1200 und 1000 cm^{-1} kennzeichnen das Diol.

UV-Untersuchung (CH_3OH):

λ = 226 nm, ϵ = 3800; λ = 190 nm, ϵ = 21800

MS-Spektrum:

Molekülpeak m^+/e = 214

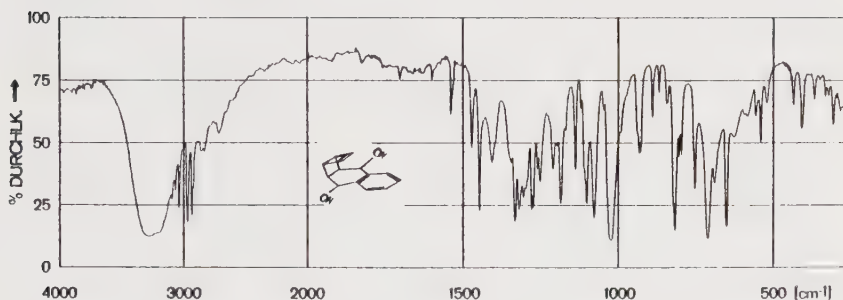


Abbildung 30: IR-Spektrum von syn-4,5-Benzotricyclo-
[6.2.0.0^{2,7}] deca-4,9-dien-cis-endo-3,6-
diol (41), KBr-Preßling

7.16. syn-4,5-Benzotricyclo [6.2.0.0^{2,7}] deca-4-en-3,6-di-
on (42)

0,50 g syn-4,5-Benzotricyclo [6.2.0.0^{2,7}] deca-4,9-dien-3,6-dion (40) werden in 30 ml Aceton p. a. gelöst. Die Lösung wird anschließend mit 30 ml Methanol p. a. und 2,5 g Dikaliumazodicarboxylat versetzt. Nach dem Abkühlen auf 0 °C wird unter kräftigem Rühren eine Lösung von 3 ml Eisessig in 10 ml abs. Methanol zugetropft. Die Tropfgeschwindigkeit ist an der Gasentwicklung zu kontrollieren. Nach beendeter Zugabe (ca. 1,5 Stunden) wird die Lösung mit 100 ml Äther versetzt und die ätherische Lösung mit 20 ml einer wäßrigen NaHCO₃-Lösung (5 %) und viermal mit 50 ml Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen (MgSO₄)

wird der Äther abgezogen, und der Rückstand aus Aceton umkristallisiert.

Ausbeute: 0,45 g = 96 % Fp. 168 °C

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{TMS}$):

$\delta = 8,17$ und $\delta = 7,80$ ppm (Multiplett, 4 H)

$\delta = 3,97$ ppm (Multiplett, 2 H), $\delta = 3,60$ ppm
(Multiplett, 2 H), $\delta = 2,3$ und $1,9$ ppm (Mul-
tiplett, 4 H)

IR-Spektrum (KBr-Preßling) :

Banden bei 3040, 1650 und 1600 cm^{-1} (s. auch Abbildung
31)

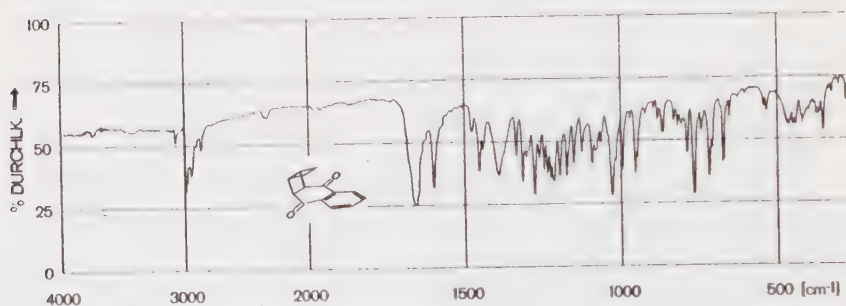


Abbildung 31: IR-Spektrum von syn-4,5-Benzotricyclo-
[6.2.0.0^{2,7}]deca-4-en-3,6-dion (42),
KBr-Preßling

UV-Spektrum (CH_3CN):

$\lambda = 308 \text{ nm}$, $\epsilon = 580$; $\lambda = 295 \text{ nm}$, $\epsilon = 590$; $\lambda = 254 \text{ nm}$,
 $\epsilon = 4300$; $\lambda = 225 \text{ nm}$, $\epsilon = 16000$

MS-Spektrum:

Molekülpeak $m^+/e = 212$, $m^+/e - \text{CO} = 184$, $m^+/e - 2 \text{ CO} =$
156

7.17. syn-4,5-Benzotricyclo[6.2.0.0^{2,7}]deca-4-en-cis-en-
do-3,6-diol (43)

Ansatz: 1,0 g Diketon 42 in 60 ml THF abs.
0,50 g und 40 ml THF abs.

Durchführung: wie unter 7.15. beschrieben

Ausbeute: 0,91 g = 89 % Fp. 156 °C

¹H-NMR-Spektrum ($\text{DMSO-d}_6/\text{TMS}$):

$\delta = 7,68$ und $7,27 \text{ ppm}$ (Multiplett, 4 H), $\delta = 5,23 \text{ ppm}$
(Dublett, 2 H), $\delta = 4,73 \text{ ppm}$ (Multiplett, 2 H), $\delta =$
 $3,17 \text{ ppm}$ (Multiplett, 2 H), $\delta = 2,87 \text{ ppm}$ (Multiplett,
2 H), $\delta = 1,68 \text{ ppm}$ (Dublett, 2 H)

Das NMR-Spektrum von 43 ist in Abbildung 32 dargestellt.

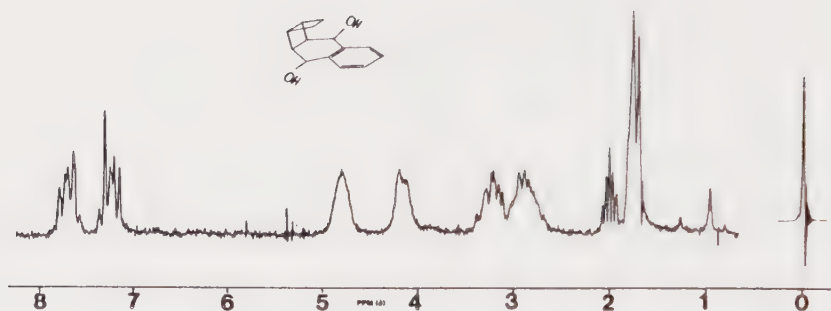


Abbildung 32: ¹H-NMR-Spektrum von syn-4,5-Benzotricyclo-
[6.2.0.0^{2,7}]deca-4-en-cis-endo-3,6-diol (43)
(DMSO-d₆, innerer Standard: TMS, 60 MHz)

Das IR-Spektrum von 43 zeigt charakteristische Banden bei 3200, 1600, 1100 und 1040 cm⁻¹ (vgl. Abbildung 33).

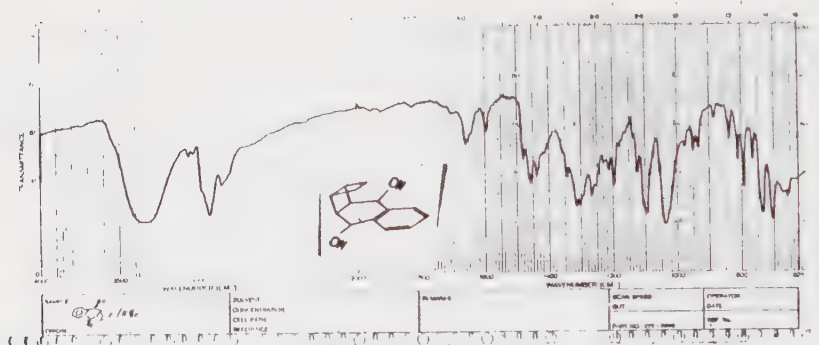


Abbildung 33: IR-Spektrum von 43, KBr-Preßling

UV-Spektrum (CH_3CN):

$\lambda = 294 \text{ nm}$, $\epsilon = 170$; $\lambda = 250 \text{ nm}$, $\epsilon = 920$; $\lambda = 195 \text{ nm}$,
 $\epsilon = 26700$

MS-Untersuchung:

Molekülpeak $m^+/e = 216$, $m^+/e - \text{H}_2\text{O} = 198$, $m^+/e - 2 \text{ H}_2\text{O} = 180$

7.18. Aromatisierung

7.18.1. 2,3-Naphthobicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien (44)

200 mg Diol 41 in 50 ml Chloroform (trocken) werden bei 0°C unter Rühren zu einer Lösung von 5 ml PBr_3 in 30 cm^3 gegeben. Man läßt 1,5 Tage im Tiefkühlschrank stehen, gießt in 75 cm^3 Eiswasser, macht mit verdünntem Ammoniak alkalisch und extrahiert 2 mal mit Methylenchlorid. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Der kristalline Rückstand wird bei 0°C chromatographisch an präparativen Kieselgelplatten mit Hexan als Laufmittel getrennt. Man erhält hochreines 2,3-Naphthobicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien (44).

Ausbeute: 65,5 mg = 39,0 %

Das NMR-Spektrum (Abbildung 34) ist in völliger Übereinstimmung mit den von Yang angegebenen Daten.

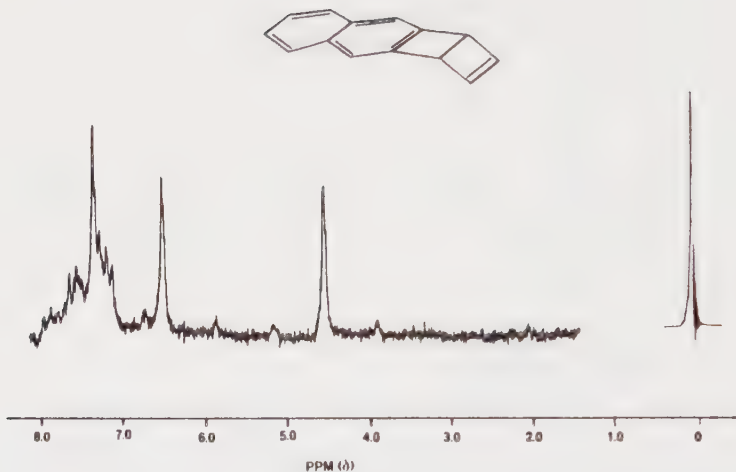


Abbildung 34: ^1H -NMR-Spektrum von 2,3-Naphthobicyclo-
[2.2.0]hexa-2,5-dien (44), (CCl_4 , in-
nerer Standard: TMS, 60 MHz)

Das Massenspektrum stützt mit dem Molekülpeak, der gleich-
zeitig auch Basispeak ist, diese Struktur ($m^+/e = 180$).

7.18.2. 2,3-Naphthobicyclo[2.2.0]hex-2-en (45)

Ansatz: 250 mg Diol 43 in 50 ml Chloroform p. a.
6 ml PBr_3 in 35 ml Chloroform p. a.

Versuchsdurchführung: wie unter 7.18.1. angeführt

Ausbeute: 87,0 mg = 41,5 %

$^1\text{H-NMR-Spektrum (CCl}_4/\text{TMS):}$

$\delta = 7,68$ und $\delta = 7,25$ ppm (Multiplett, 4 H), $\delta = 7,37$ ppm (Singulett, 1 H), $\delta = 3,93$ ppm (Multiplett, 2 H), $\delta = 2,4$ ppm (br. Multiplett, 4 H)

In Abbildung 35 ist das IR-Spektrum dargestellt. Man erkennt hier Absorptionen bei 3030, 1500, 880 und 750 cm^{-1} . Letztere sind als C-H "out of plane"-Schwingungen zu verstehen.

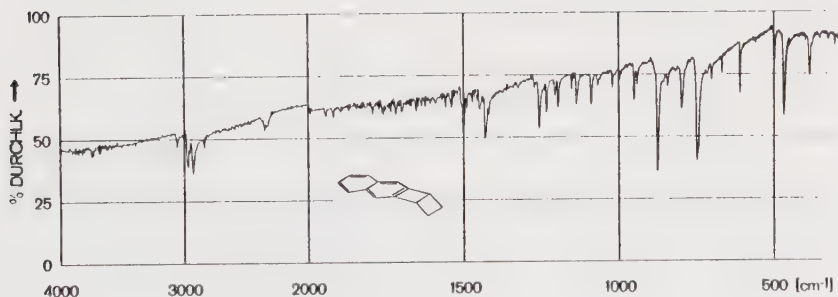


Abbildung 35: IR-Spektrum von 45, KBr-Freßling

MS-Untersuchung:

Molekülpeak $m^+/e = 182$, Basispeak $m^+/e = 180$

UV-Spektrum (Hexan):

λ / nm	ϵ
319	1200
313	570
306	880
283	3100
278	5000
267	4300
225	45000

7.19. 2,3-Naphthobicyclo[2.2.0]hex-2-en durch Hydrierung

Die Darstellung des 2,3-Naphthobicyclo[2.2.0]hex-2-ens (45) ist ohne weiteres auch durch Hydrieren des 2,3-Naphthobicyclo[2.2.0]hexa-2,5-diens (44) mit Dikaliumazodicarboxylat zu bewerkstelligen. Die nachstehende Umsetzung ist in Anlehnung an den Versuch 7.16. durchgeführt worden.

100 mg Dewaranthracen 44 werden in einem Gemisch von 5 ml Aceton p. a. und 5 ml Methanol p. a. gelöst und mit 0,5 g Dikaliumazodicarboxylat versetzt. Nach dem Abkühlen auf 0 °C läßt man eine Lösung von 0,5 ml Eisessig in 5 ml Methanol zutropfen. Man rührt 1 Stunde bei 0 °C nach und versetzt die Lösung mit 50 ml Äther. Zur Entfernung überschüssiger Essigsäure wird mit 10 ml einer 5 %-igen NaHCO₃-Lösung und viermal mit je 25 ml Wasser gewaschen. Nach

dem Trocknen mit MgSO_4 wird der Äther bei 0°C abgezogen und der Rückstand chromatographisch an Kieselgel mit Hexan bei 0°C gereinigt. Die Ausbeute ist quantitativ.

7.20 2,3-Naphthobicyclo[2.2.2]okt-2-en-endo-5,6-dicarbonsäureanhydrid (47)

0,100 g 2,3-Naphthobicyclo[2.2.0]hex-2-en (45) werden mit 0,545 g Maleinsäureanhydrid in 5 ml Benzol in einem abgeschmolzenen Glasrohr für 1 Stunde auf 100°C erwärmt. Nach dem Erkalten wird das Lösungsmittel abgezogen und das nicht umgesetzte MSA absublimiert. Der Rückstand besteht aus reinem Addukt 47.

Ausbeute: 0,150 g = 97,5 % Fp. 274°C

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CD}_3\text{CN}/\text{CCl}_4$ 1 : 1, TMS):

Zwei Zentren um $\delta = 7,9$ und $\delta = 7,7$ ppm (Multiplett, 4 H),
 $\delta = 7,65$ ppm (Singulett, 1 H), $\delta = 3,70$ ppm (st. verbr. Singulett, 2 H),
 $\delta = 3,65$ ppm (Dublett, 2 H), $\delta = 1,65$ ppm (Multiplett, 2 H)

Der 2. Teil des Multipletts liegt unter dem Lösungsmittelsignal.

IR-Spektrum (KBr-Preßling):

Banden bei 1855, 1830, 1775, 1500 cm^{-1}

MS-Untersuchung:

Molekülpeak: $m^+/e = 278$, Basispeak: $m^+/e = 180$ (Molekülpeak - MSA)

UV-Untersuchung (CH_3CN):

λ / nm	ϵ
305	410
287	3600
277	5900
268	5300
227	20800

7.21. kinetische Untersuchung der 2,3-Naphthobicyclo-
[2.2.0]hex-2-en-öffnung zum o-Chinodimethan 46

In einem 50 ml Meßkolben werden 0,180 g 2,3-Naphthobicyclo-[2.2.0]hex-2-en (45) und 0,9806 g Maleinsäureanhydrid eingewogen und mit Anisol p. a. zur Marke aufgefüllt und durchmischt.

Der Verlauf der Volumenkontraktion wird wie in den vorherigen Versuchen unter 7.13.2. durch Ablesen von h_0 , h_t und h_∞ im Bereich von 43 bis 79 °C verfolgt.

Die Auswertung (Meßwerte s. Anhang) ergibt die nachfolgenden Geschwindigkeitskonstanten.

$k \cdot 10^4 / \text{s}^{-1}$	$T / ^\circ\text{C}$
0,14834	43,54
0,29769	50,21
1,0509	60,01
2,8835	69,89
8,8266	79,03

8. Literaturverzeichnis

- 1) a) W. R. Roth und G. Erker, Angew. Chemie 85, 510
(1973)
b) W. R. Roth, M. Heiber und G. Erker, Angew. Chemie
85, 511 (1973)
c) W. R. Roth und G. Erker, Angew. Chemie 85, 512
(1973)
- 2) W. Grimme und H. J. Rother, Angew. Chemie 85, 512
(1973)
- 3) N. L. Bauld und C. S. Chang, J. Am. Chem. Soc. 94,
7593 (1972)
- 4) E. Heilbronner und H. Bock, Das HMO-Modell und seine
Anwendung, Verlag Chemie, 1968
- 5) a) M. Diatkins und J. Syrkin, Acta Physicochim. U.R.S.S.
21, 23, 641 (1946)
zitiert in N. S. Hush, J. Polym. Sci. 11, 289 (1953)
b) A. Pullman, G. Berthier, Bull. Soc. Chim. Fr. 15,
450, (1948)
- 6) G. J. Gleicher, D. D. Newkirk und J. C. Arnold, J. Am.
Chem. Soc. 95, 2526 (1973)
- 7) a) C. R. Flynn und J. Michl, J. Am. Chem. Soc. 95, 5802
(1973)
b) C. R. Flynn und J. Michl, J. Am. Chem. Soc. 96, 3280
(1974)

- 7) c) Michl, Vortrag an der Universität Münster, am
21.10.1976
- d) C. R. Flynn und J. Michl, pers. Mitteilung
- 8) a) W. R. Roth und M. Biermann, Chem. Berichte 111,
3892 (1978)
- b) Bockelheide und Ewing, Tetrahedron Letters 44, 4245
(1978)
- 9) Salem und Rowland, Angew. Chemie 84, 86 (1972)
- 10) a) Klundt, Chemical Reviews 70, 471 (1970)
- b) Alder und Fremery, Tetrahedron, Vol. 14, 190 (1961)
- c) Jensen und Coleman, Tetrahedron Letters 15, (1962)
- d) Cava und Deana, J. Am. Chem. Soc. 81, 4266 (1959)
- e) W.R. Roth und Meier, Tetrahedron Letters 1967,
2053
- f) Spangler und Kim, Synthesis 107 (1973)
- g) Guthbertson und McNicol, Tetrahedron Letters 1893,
(1975)
- h) Biermann, Dissertation, 1977
- 11) a) W. R. Roth und M. Biermann, Chem. Berichte 111,
3892 (1978)
- b) Biermann, Dissertation, 1977
- 12) Tanida, Tetrahedron Letters No. 29, 2811, (1967)
- 13) a) Berson und Pomerantz, J. Am. Chem. Soc. 90, 5040
(1968)

- 13) b) Berson und Pomerantz, J. Am. Chem. Soc. 86, 3896
(1964)
- 14) a) J. I. Brauman und D. M. Golden, J. Am. Chem. Soc.
90, 1920 (1968)
b) J. E. Baldwin und R. K. Pinschmidt, J. Am. Chem.
Soc. 92, 5249 (1970)
c) J. E. Baldwin und G. D. Andrews, J. Am. Chem. Soc.
94, 1775 (1972)
d) M. J. S. Dewar und S. Kirschner, J. Chem. Soc.,
Chem. Commun., 461 (1975)
- 15) a) Douglas J. Field, D. Jones, J. C. S., Chem. Com.,
1976, 873
b) Douglas J. Field, D. Jones, J. C. S., Chem. Com.,
1975, 754
- 16) a) W. R. Roth, Tetrahedron Letters 1009 (1964)
b) J. A. Berson und G. G. Aspelin, Tetrahedron, 20,
2697 (1964)
- 17) a) Y. Jean, J. Org. Chem., Vol. 44, 858, (1979)
b) Palenski und Morrison, J. Am. Chem. Soc. 99, 3507
(1977)
- 18) a) J. Almy und D. J. Cram, J. Am. Chem. Soc. 92,
4316 (1970)
b) Wentrup und Crow, Tetrahedron, Vol. 26, 4375
(1970)

- 18) c) L. L. Miller und R. F. Boyer, J. Am. Chem. Soc.,
91, 1578 (1969)
- d) J. J. McCullough und M. R. McClory, J. Am. Chem.
Soc., 96, 1962 (1974)
- e) R. B. Larrabee und B. F. Dowden, Tetrahedron Lett.,
915 (1970)
- f) Y. N. Luzikov, N. M. Sergejev, J. Organomet. Chem.,
65, 303 (1974)
- 19) Fonseka und McCullough, J. Am. Chem. Soc. 99, 8257
(1977)
- 20) Mießen, Dissertation, 1972
- 21) W. Dolbier und L. McCullagh, J. Am. Chem. Soc. 97,
934 (1975)
- 22) Hoffmann und Günther, Tetrahedron Letters 1970, 5173
- 23) a) M. Brookhardt, J. Am. Chem. Soc. 96, 5665 (1974)
b) Deganello, J. Organometallic Chem. 38, 147 (1972)
- 24) a) Klärner, Tetrahedron Letters No. 39, 3611 (1971)
b) Klärner, Habilitationsschrift, 1974
- 25) s. 23a)
- 26) Klewer, Diplomarbeit, 1975
- 27) A. Brown und A. Yamashita, J. Am. Chem. Soc. 97, 891
(1975)

- 28) a) A. Schönberg, Präp. org. Photochem., S. 47 ff,
Springer Verlag, 1958
b) Gollnick und Schenk, Oxygen as a Dienophile in
1,4-Cycloaddition Reactions, Academic Press. Inc.
New York, 1967
- 29) Methoden der org. Chemie, Houben/Weyl, Band VIII, 73
Georg Thieme Verlag, 1952
- 30) a) J. Attenburrow, J. Chem. Soc. (London) 1952, 1094
b) I. T. Harrison, Proc. Chem. Soc. 1964, 110
- 31) E. Garbisch, J. Am. Chem. Soc. 87, 4971 (1965)
- 32) a) R. T. Arnold und C. J. Collins, J. Am. Chem. Soc.
61, 1407 (1939)
b) Campbell und Kidd, J. Chem. Soc. (London) 1954,
2154
c) E. A. Braude und Brook, J. Chem. Soc. (London),
1954, 3569
- 33) a) Evanega und Bergman, J. Org. Chem. 27, 13 (1962)
b) Barclay und Campbell, J. Chem. Soc. (London) 1945
530
- 34) W. R. Roth, F. G. Klärner und H. W. Lennartz, im Druck
- 35) Dolbier und Michl, J. Am. Chem. Soc. 99, 3876, (1977)
- 36) Steiner und Michl, J. Am. Chem. Soc. 100, 6413, (1978)
- 37) a) McDonald und Frickey, J. Org. Chem. Vol. 37, 1304
(1972)

- 37) b) McDonald und Frickey, J. Am. Chem. Soc. 90, 5315
(1968)
c) McDonald und Muschik, J. Org. Chem. 38, 3944 (1973)
- 38) a) W. Grimme und U. Heinze, Kinetik und Enthalpie der
Isomerisierung des Benzobicyclo 2.2.0 hexa-2,5-diens
pers. Mitteilung
b) Yang, Carr und Michl, Chem. Phys. Letters, Vol. 39,
57 (1976)
- 39) Yang und Carr, J. Am. Chem. Soc. 96, 2297 (1974)
- 40) a) R. Reeves und R. Pettit, J. Am. Chem. Soc. 91, 5890
(1969)
b) J. C. Barborak und R. Pettit, J. Am. Chem. Soc. 88,
1328 (1966)
- 41) L. Brenner und R. Pettit, Org. Synth. 55, 43 (1976)
- 42) E. Vedejs und C. Wu, J. Am. Chem. Soc. 97, 4706
(1975)
- 43) A. Efraty, Chem. Reviews 1977, Vol. 77, 691
- 44) a) Swarts, Bull. Soc. chim. Belge 36, 191 (1927)
b) Zylmalkowski und Reimann, Ann. 715, 99 (1968)
- 45) Goldstein, J. Am. Chem. Soc. 98, 5717 (1976)
- 46) Lennartz, Dissertation, 1979
- 47) $H^{\circ}_{f300} = -29,3 \text{ kcal/mol}$, Sidney M. Benson, Thermochem.
Kinetics, John Wiley und Söhne, 1976, S. 295

- 48) Sidney M. Benson, Thermochemical Kinetics, John Wiley und Söhne, 1976, Seite 271 ff
- 49) s. Anhang
- 50) Biermann, Dissertation, 1977
- 51) 58,06 kcal/mol bzw. 242,92 kJ/mol, Biermann, Dissertation, 1977
- 52) Mit Hilfe von Bindungssinkrementen abgeschätzt (s. auch Anhang)
- 53) a) G. S. Hammond, J. American Chem. Society 77, 334 (1955)
b) Gerhard W. Klumpp, Reaktivität in der Org. Chemie, Bd. II, S. 337 ff, Georg Thieme Verlag, 1978
- 54) Sidney M. Benson, Thermochemical Kinetics, John Wiley und Söhne, 1976, S. 309
- 55) Ringspannungen: Cyclobuten = 29,8 kcal/mol, Cyclobutan = 26,2 kcal/mol, Cyclohexa-1,3-dien = 4,8 kcal/mol
- 56) s. Anhang
- 57) B. Carpenter und W. Dolbier, Tetrahedron, Vol. 35, 707 1979
- 58) R. Pettit und J. Henery, Organic Synthesis, Bd. 50, S. 36, J. Wiley und Söhne, New York und London, 1970
- 59) D. C. Curry und B. C. Uff, J. Chem. Soc. 1967, 1120
- 60) R. Pettit und J. Henery, Org. Synthesis, Bd. 50, 21 (1970)

1. Dilatometrische Untersuchung der Benzobicyclo 2.2.0 -
hex-2-en-öffnung zum o-Chinodimethan 37

Tabelle 4: Umsetzung von 34 mit MSA bei 69,09 °C; Molver-
hältnis 34 : MSA = 1 : 10

$h_o = A = 383,90 \text{ mm}$, $h = E = 496,80 \text{ mm}$, $h_t = M$

Zeit (s)	M (mm)	ln A-E/M-E	k (1/s)
100	386.30	.0214869501	-.0000093994
200	383.20	-.0061810351	.0000028275
300	380.20	-.0322468027	.0000154588
400	379.50	-.0382322845	.0000192511
500	379.60	-.0373794059	.0000198196
600	379.90	-.0348163973	.0000194943
700	380.20	-.0322468027	.0000191264
800	380.40	-.0305300641	.0000192500
900	380.40	-.0305300641	.0000205454
1000	380.60	-.0288103732	.0000207870
1200	380.70	-.0279494175	.0000235666
1500	382.10	-.0158175529	.0000178532
1800	380.80	-.0270877199	.0000462267
2300	382.10	-.0158175529	.0001839781
2500	382.80	-.0096959772	-.0000850339
3000	383.40	-.0044189201	-.0000071966
3300	384.00	.0008861320	.0000009694
3900	385.00	.0097909104	.0000064668
5300	386.50	.0232985448	.0000079953
5500	387.10	.0287531038	.0000092334
6000	387.30	.0305779218	.0000084609
6500	388.20	.0388310636	.0000094387
6800	388.30	.0397522981	.0000090059
8600	390.50	.0602371858	.0000096937
8700	390.60	.0611783623	.0000096892
9000	391.10	.0658975782	.0000099633
9100	391.20	.0668440998	.0000099558
10000	391.90	.0734949557	.0000096525
10500	392.50	.0792311091	.0000097647
11000	393.20	.0859651413	.0000099796
11700	394.50	.0985927981	.0000105854
12000	395.30	.1064436726	.0000110717
12600	395.60	.1094037143	.0000107111
13000	396.20	.1153502134	.0000108677
13200	396.60	.1193342825	.0000110351
13600	397.20	.1253403065	.0000111771

Zeit (s)	M (mm)	ln A-E/M-E	k (1/s)
15600	398.50	.1384784440	.0000104796
16000	399.40	.1476762605	.0000108473
17000	399.10	.1446009121	.0000098946
17900	400.40	.1579962695	.0000101840
18900	399.20	.1456249777	.0000088182
19000	399.40	.1476762605	.0000088886
20900	401.20	.1663296510	.0000089839
21000	401.30	.1673762236	.0000089919
21400	401.20	.1663296510	.0000087477
22000	402.00	.1747330618	.0000089085
23200	402.40	.1789613980	.0000085981
24000	402.80	.1832076888	.0000084763
25000	404.00	.1960558313	.0000086696
25100	404.10	.1971339985	.0000086789
27300	406.20	.2200482581	.0000088323
27500	406.40	.2222582037	.0000088499
28000	406.80	.2266928008	.0000088503
29000	406.40	.2222582037	.0000083511
33100	410.60	.2698322934	.0000087853
33200	411.10	.2756496455	.0000089455
33500	411.30	.2779860952	.0000089344
34000	411.40	.2791563703	.0000088301
34600	412.20	.2885682045	.0000089578
79000	442.20	.7264685884	.0000094821
79500	442.70	.7356682853	.0000095400
80500	442.90	.7393719932	.0000094652
82000	442.50	.7319782442	.0000091940
84400	443.60	.7524440748	.0000091745
86000	444.60	.7714199762	.0000092259
88000	445.40	.7868642986	.0000091908
89500	446.30	.8045291348	.0000092353
90000	446.50	.8084973940	.0000092279
91900	447.60	.8306088476	.0000092790
92000	447.70	.8326434363	.0000092914
95100	448.30	.8449386732	.0000091133
96000	449.80	.8763548694	.0000093613
98500	450.80	.8978610746	.0000093416
99000	450.90	.9000373540	.0000093158
100000	451.00	.9022183800	.0000092427
103000	452.40	.9332630017	.0000092756
105100	453.20	.9514453208	.0000092630
106700	453.90	.9676306452	.0000092761
108000	454.90	.9912166442	.0000093852
109000	455.00	.9936061316	.0000093196
110600	455.70	1.0104943496	.0000093379
111000	456.00	1.0178203897	.0000093709

$$k = .0000090716 \pm .0000000446 /s$$

$$t(korr) = 2385 \pm 237 s$$

Tabelle 5: Umsetzung von $\underline{\underline{Z4}}$ mit MSA bei 79,89 °C; Molver-
hältnis $\underline{\underline{Z4}}$: MSA = 1 : 10

$h_o = A = 366,60 \text{ mm}$, $h = E = 484,70 \text{ mm}$, $h_t = M$

Zeit (s)	M (mm)	ln A-E/M-E	k (1/s)
100	373.00	.0557150171	.0000355637
250	371.90	.0459153841	.0000267474
300	370.20	.0309569002	.0000175231
400	366.90	.0025434519	.0000013625
550	366.40	-.0016920477	-.0000008390
750	367.50	.0076498460	.0000034511
950	368.70	.0179415320	.0000074242
1150	369.70	.0265995948	.0000101656
1350	369.70	.0265995948	.0000094437
1600	371.10	.0388482169	.0000126680
1950	374.50	.0692348264	.0000202641
2350	375.10	.0746943486	.0000195707
2850	377.50	.0968354745	.0000224331
3350	378.30	.1043261462	.0000216596
3850	379.60	.1166194453	.0000219348
4350	381.30	.1329267611	.0000228529
4850	383.90	.1583933675	.0000250756
5350	385.10	.1703695586	.0000249932
5850	386.30	.1824909191	.0000249419
6350	387.70	.1968207446	.0000251797
6850	389.70	.2176548316	.0000261710
7350	389.70	.2176548316	.0000246868
7450	391.20	.2335702869	.0000261949
7750	391.80	.2400080773	.0000260407
8150	393.40	.2573809356	.0000267641
8350	393.80	.2617717220	.0000266661
8850	394.70	.2717220528	.0000263382
9350	397.50	.3033273922	.0000280427
9950	397.50	.3033273922	.0000265689
10350	399.80	.3300576298	.0000279316
11550	402.20	.3587334298	.0000275596
13350	407.10	.4199642960	.0000283441
13850	408.00	.4316300148	.0000281804
14850	408.90	.4434334305	.0000271767
16350	413.50	.5060389047	.0000284026
16950	416.40	.5476219566	.0000297351
17950	417.60	.5653476792	.0000291166
18350	417.80	.5683327560	.0000286795
18850	418.70	.5818769811	.0000286404
19850	422.30	.6379664478	.0000299281
20550	421.00	.6173471606	.0000280400

Zeit (s)	M (mm)	ln A-E/M-E	k (1/s)
22050	425.20	.6855554106	.0000291519
23150	425.90	.6973898682	.0000283300
23950	427.40	.7232310994	.0000284550
27950	433.50	.8357921911	.0000284122
29050	434.00	.8456058126	.0000277096
29850	435.90	.8838014103	.0000282214
31150	436.90	.9045060837	.0000277314
32050	437.70	.9213841214	.0000274903
32850	438.90	.9472476320	.0000276031
33350	439.60	.9626494766	.0000276491
36550	443.80	1.0604016601	.0000278931
37850	445.10	1.0927026049	.0000277923
38950	447.20	1.1471907902	.0000283841
39350	446.80	1.1365806111	.0000278460
74050	466.60	1.8756197849	.0000248371
74350	466.60	1.8756197849	.0000247388
75650	470.50	2.1182897585	.0000274686
78350	470.70	2.1324743935	.0000267171
79350	471.80	2.2143044118	.0000273991
81650	471.20	2.1688420377	.0000260939
83850	471.40	2.1837676879	.0000255960
84850	471.90	2.2220865522	.0000257434
86350	472.40	2.2619324608	.0000257574
89850	472.80	2.2949933230	.0000251322
90350	473.00	2.3119428813	.0000251800
91850	474.20	2.4201564660	.0000259348
92450	476.20	2.6314655597	.0000280191
93350	475.60	2.5632573096	.0000270338
96350	475.30	2.5308220339	.0000258731
97850	475.60	2.5632573096	.0000258089
98350	476.30	2.6433000173	.0000264815
100350	476.10	2.6197695199	.0000257302
101350	478.80	2.9965793722	.0000291448
103350	479.10	3.0487651254	.0000290866
104850	478.30	2.9152337328	.0000274203
105350	479.20	3.0667836309	.0000287107
107850	479.20	3.0667836309	.0000280541

$$k = .0000282463 \pm .0000001315 / s$$

$$t(korr) = -1466 \pm 481 s$$

Tabelle 6: Umsetzung von $\underline{\underline{Z4}}$ mit MSA bei 87,96 °C; Molver-
hältnis $\underline{\underline{Z4}}$: MSA = 1 : 10

$h_o = A = 354,48 \text{ mm}$, $h = E = 423,18 \text{ mm}$, $h_t = M$

Zeit (s)	M (mm)	ln A-E/M-E	k (l/s)
100	355.10	.0090657149	.0000884673
200	355.76	.0188074894	.0000928878
300	356.46	.0292444411	.0000966837
500	357.60	.0464784278	.0000924989
600	358.38	.0584435958	.0000970058
750	358.98	.0677459885	.0000900308
900	360.06	.0847115226	.0000938657
1000	360.32	.0888391678	.0000886198
1200	361.92	.1146220978	.0000953217
1400	362.88	.1304170954	.0000929906
1600	364.22	.1528899513	.0000954086
1800	365.02	.1665513660	.0000924014
2000	366.18	.1866979313	.0000932335
2300	367.74	.2144478443	.0000931379
2500	368.62	.2304481856	.0000920880
2700	369.84	.2530626804	.0000936410
3000	370.86	.2723704920	.0000907153
3400	372.76	.3093612774	.0000909224
4300	376.58	.3881486580	.0000902151
4500	377.38	.4054651081	.0000900538
5000	379.28	.4478348791	.0000895226
5500	381.16	.4916035038	.0000893422
5800	382.32	.5195976098	.0000895475
6200	383.76	.5554758975	.0000895571
6800	385.60	.6032772052	.0000886849
7300	387.48	.6545985104	.0000896406
7800	389.04	.6992794818	.0000896227
8300	390.48	.7423741213	.0000894159
8700	391.66	.7791269342	.0000895293
9500	393.90	.8528445101	.0000897497
10000	394.44	.8714593185	.0000871243
11000	396.34	.9398558871	.0000854222
14300	404.18	1.2853102200	.0000898662
16000	407.00	1.4459732875	.0000903593
17000	408.78	1.5625209926	.0000918996
18000	410.00	1.6510486701	.0000917123
21000	414.20	2.0347493169	.0000968814
23000	415.92	2.2473693703	.0000977011
25000	417.48	2.4892830243	.0000995614
27000	419.04	2.8090534113	.0001040294
30000	421.28	3.5878953130	.0001195866
35000	422.56	4.7077850001	.0001344986

$$k = .0000911440 \pm .0000004287 / s$$

$$t(\text{korrt}) = 954 \pm 363 s$$

Tabelle 7: Umsetzung von $\underline{\underline{Z4}}$ mit MSA bei 99,42 °C; Molver-
hältnis $\underline{\underline{Z4}}$: MSA = 1 : 10

$$h_o = A = 369,02 \text{ mm}, \quad h = E = 428,06 \text{ mm}, \quad h_t = M$$

Zeit (s)	M (mm)	ln A-E/M-E	k (1/s)
100	370.80	.0306128806	.0002373983
150	371.94	.05072229250	.0002834450
200	372.86	.0672522270	.0002937399
250	372.56	.0618321595	.0002216591
300	374.38	.0951746876	.0002893273
400	375.92	.1242827717	.0002897361
500	377.72	.1594151905	.0003013795
550	378.62	.1774553671	.0003065115
600	379.26	.1904848674	.0003028609
700	380.42	.2145424358	.0002943164
800	381.42	.2357566382	.0002844033
900	383.44	.2800329912	.0003014505
1000	384.42	.3022410193	.0002937368
1100	385.76	.3334280942	.0002953431
1200	387.34	.3714958080	.0003022867
1300	388.40	.3978720572	.0002993879
1400	389.72	.4317214426	.0003021246
1500	390.76	.4592218536	.0003003508
1600	392.08	.4952519517	.0003040311
1700	392.80	.5154660033	.0002981379
1800	393.80	.5442366873	.0002975675
2000	395.68	.6006742320	.0002960515
2200	397.80	.6683884719	.0002998667
2400	399.56	.72831110930	.0002998458
2700	401.72	.8071264839	.0002957643
3000	404.18	.9051738917	.0002988406
3300	405.80	.9754238344	.0002930123
3800	408.92	1.1264347942	.0002941888
4300	411.80	1.2895070761	.0002978797
4500	412.76	1.3503623518	.0002981622
5000	415.04	1.5117285435	.0003006051
5500	417.58	1.7287465013	.0003126716
6000	418.58	1.8290308640	.0003033746
7000	420.44	2.0474388105	.0002912865
8000	422.42	2.3483311147	.0002924829
10300	424.48	2.8028523798	.0002713588
11500	424.94	2.9403821784	.0002550433
13000	425.08	2.9862918797	.0002292043
18000	425.24	3.0414782953	.0001686996
22000	426.04	3.3751176688	.0001532128
25000	426.80		

$$k = .0002951714 \pm .0000024498 / s$$

$$t(\text{kor}) = -28 \pm 16 s$$

Tabelle 8: Umsetzung von $\underline{\underline{Z4}}$ mit MSA bei 107,26 °C; Molver-
hältnis $\underline{\underline{Z4}}$: MSA = 1 : 10

$$h_o = A = 389,98 \text{ mm}, h = E = 458,44 \text{ mm}, h_t = M$$

Zeit (s)	M (mm)	ln A-E/M-E	k (1/s)
100	398.18	.1275810993	.0005890170
150	400.84	.1727270654	.0006478884
200	403.76	.2247516212	.0007098913
250	406.04	.2673430417	.0007292499
300	407.72	.2999293229	.0007199455
350	409.38	.3332055942	.0007141139
400	410.92	.3650989580	.0007067343
450	412.64	.4019655419	.0007094344
500	414.08	.4339114706	.0007037162
550	415.56	.4678441163	.0007018363
600	416.96	.5010382497	.0006991881
700	419.28	.5585938154	.0006840482
800	421.40	.6142512233	.0006701409
900	423.76	.6800864811	.0006689813
1000	425.70	.7376520611	.0006606233
1100	427.50	.7941997879	.0006528027
1200	429.18	.8500282375	.0006456237
1300	430.98	.9135192327	.0006448674
1400	432.48	.9696927412	.0006393859
1500	434.06	1.0324865090	.0006386777
1600	435.50	1.0933675214	.0006369378
1700	437.08	1.1647296190	.0006411590
1800	438.26	1.2215576181	.0006373565
1900	439.98	1.3106434040	.0006499273
2000	441.28	1.3836685390	.0006537222
2200	443.52	1.5235470383	.0006576651
2400	445.56	1.6705739124	.0006638217
2600	447.24	1.8103358548	.0006663976
2800	448.96	1.9770653168	.0006778664
3000	450.12	2.1075873782	.0006762457
3200	451.20	2.2466284267	.0006773890
3400	452.12	2.3825304249	.0006775096
3600	452.78	2.4928257408	.0006707274
3800	453.30	2.5891965536	.0006610827
4000	453.74	2.6786871243	.0006507037
4500	454.62	2.8859992104	.0006251352
5000	454.86	2.9508868326	.0005767280
6100	457.12	3.9486178965	.0006351732
7000	457.60	4.4286023822	.0006183575

$$k = .0006737415 \pm .0000049530 / s$$

$$t(\text{korr}) = -490 \pm 102 s$$

2. Dilatometrische Untersuchung der 2,3-Naphthobicyclo-
2.2.0 hex-2-en-öffnung zum o-Chinodimethan 46

Tabelle 9: Umsetzung von 45 mit MSA bei 43,54 °C; Molver-
 hältnis 45 : MSA = 1 : 10

$$h_o = A = 379,40 \text{ mm}, \quad h = E = 474,50 \text{ mm}, \quad h_t = M$$

Zeit (s)	M (mm)	ln A-E/M-E	k (1/s)
100	379.30	-.0010509722	-.0000049720
200	379.50	.0010520779	.0000033787
300	379.80	.0042149693	.0000102460
400	381.00	.0169675332	.0000331800
500	380.50	.0116341872	.0000190294
750	380.90	.0158985860	.0000184571
1100	381.50	.0223294763	.0000184331
1400	381.90	.0266398278	.0000176261
1900	382.10	.0288019909	.0000143195
2900	383.10	.0396834910	.0000131778
3400	383.20	.0407781819	.0000116131
4400	386.20	.0741888619	.0000164448
5400	386.50	.0775921550	.0000140785
7500	389.80	.1158133678	.0000152158
8400	391.00	.1300823376	.0000152833
9400	393.10	.1555536965	.0000163544
12400	395.90	.1905572701	.0000152307
12500	396.00	.1918303447	.0000152108
13400	397.30	.2085295125	.0000154336
13900	397.50	.2111235476	.0000150680
14400	398.30	.2215675068	.0000152685
16400	400.90	.2562839438	.0000155216
18400	402.90	.2838338955	.0000153329
19400	403.50	.2922490925	.0000149783
21400	405.50	.3208224649	.0000149140
23400	408.20	.3607390723	.0000153431
24400	408.50	.3652742275	.0000149022
29400	411.40	.4102082000	.0000139000
78400	443.40	1.1177211503	.0000142364
78500	443.50	1.1209417650	.0000142592

Zeit (s)	M (mm)	ln A-E/M-E	k (1/s)
78800	443.80	1.1306663149	.0000143283
79400	444.50	1.1537315878	.0000145102
84400	447.60	1.2628026829	.0000149423
88000	448.80	1.3084379776	.0000148498
88400	449.00	1.3162505173	.0000148709
89400	449.80	1.3481257259	.0000150609
93000	450.60	1.3810505106	.0000148322
94400	451.60	1.4237920589	.0000150647
99300	452.80	1.4776167090	.0000148636
99400	453.00	1.4868760344	.0000149417
101400	453.00	1.4868760344	.0000146473
102900	454.30	1.5492463651	.0000150395
103400	454.60	1.5642092378	.0000151114
104400	455.20	1.5948238736	.0000152598
107300	455.80	1.6264054456	.0000151418
107500	455.80	1.6264054456	.0000151136
109800	456.30	1.6535073754	.0000150440

$$k = .0000148338 \pm .0000000753 / s$$

$$t(korr) = -111 \pm 263 s$$

Tabelle 10: Umsetzung von 45 mit MSA bei 50,21 °C; Molver-
hältnis 45 : MSA = 1 : 10

$h_o = A = 373,52 \text{ mm}$, $h = E = 441,42 \text{ mm}$, $h_t = M$

Zeit (s)	M (mm)	ln A-E/M-E	k (1/s)
100	374.58	.0157343308	-.0000064591
500	374.98	.0217367498	-.0000106762
900	374.98	.0217367498	-.0000132866
1000	374.90	.0205333802	-.0000133682
1200	376.02	.0375137761	-.0000280794
1400	376.50	.0448802919	-.0000395078
1600	376.78	.0492026203	-.0000525677
1800	377.18	.0554099649	-.0000752868
2000	377.34	.0579037318	-.0001080324
2200	377.58	.0616560814	-.0001835087
2700	377.34	.0579037318	.0003530381
2800	377.38	.0585281464	.0002216844
3000	377.50	.0604037331	.0001301761
3500	378.18	.0710990222	.0000737529
4000	379.02	.0844707591	.0000576979
4700	380.70	.1117629014	.0000516460
5000	380.90	.1150621456	.0000466970
5500	380.54	.1091313210	.0000368187
6300	383.18	.1534636306	.0000407712
6700	384.26	.1721816815	.0000413499
7800	384.70	.1799091523	.0000341771
8000	384.86	.1827340129	.0000334431
8700	385.58	.1955455761	.0000317237
10100	386.38	.2099758409	.0000277598
10700	386.78	.2172698193	.0000266131
11000	386.94	.2202023727	.0000260163
12300	387.42	.2290519880	.0000234587
15000	390.30	.2838602244	.0000227743
15600	391.66	.3108245861	.0000237924
16000	392.82	.3344125036	.0000248375
17000	393.02	.3385362208	.0000234054
17500	393.70	.3526854373	.0000235689
18000	394.18	.3627950432	.0000234605
18500	394.58	.3712984958	.0000232584
19000	394.90	.3781537069	.0000229684
20000	399.90	.4918607957	.0000281642
20100	401.18	.5231745087	.0000297867
20200	401.62	.5341691222	.0000302405
22000	402.62	.5596157879	.0000287513
23500	402.86	.5658205648	.0000269900
23900	402.78	.5637480252	.0000263877
25000	403.54	.5836127662	.0000259798

Zeit (s)	M (mm)	ln A-E/M-E	k (1/s)
26000	407.02	.6799794701	.0000289796
26200	407.54	.6952111647	.0000293784
28000	409.42	.7523001317	.0000295436
29000	410.94	.8009653037	.0000302662
30000	412.02	.8370413602	.0000304777
30500	412.58	.8562727221	.0000306205
31000	413.14	.8758811935	.0000307715
32000	414.18	.9133495532	.0000309988
33000	415.02	.9446720244	.0000310094
34000	415.58	.9661123556	.0000307053
35000	416.40	.9983605295	.0000307528
37000	417.70	1.0517174604	.0000305163
38000	418.50	1.0860261427	.0000306233
38300	418.90	1.1036322312	.0000308587
39000	419.42	1.1269935812	.0000309070
40000	419.62	1.1361260647	.0000303257
40800	420.58	1.1811618176	.0000308687
41000	420.70	1.1869366171	.0000308583
47500	423.18	1.3144190499	.0000292326

$$k = .0000297690 \pm .0000002836 / s$$

$$t(korr) = 2637 \pm 456 s$$

Tabelle 11: Umsetzung von $\underline{45}$ mit MSA bei 60,01 °C; Molver-
hältnis $\underline{45}$: MSA = 1 : 10

$h_o = A = 408,22$ mm, $h = E = 474,88$ mm, $h_t = M$

Zeit (s)	M (mm)	$\ln A-E/M-E$	k (l/s)
1000	414.68	.1019327205	.0001307781
1200	416.46	.1319467759	.0001347175
1400	417.06	.1422703362	.0001206261
1600	418.26	.1632427931	.0001183405
1800	419.60	.1871938934	.0001185197
2000	420.44	.2025058950	.0001138036
2200	421.32	.2188025520	.0001105380
2400	422.50	.2410802338	.0001106160
2500	422.98	.2502862827	.0001098020
2700	423.88	.2677794401	.0001080002
2800	425.42	.2984408107	.0001157001
3000	424.58	.2815999957	.0001013156
3200	426.50	.3205185676	.0001075770
3500	428.08	.3537218699	.0001078606
3700	428.86	.3705289882	.0001064912
4000	430.34	.4032174110	.0001066872
4200	431.12	.4208849147	.0001057650
4500	431.76	.4356181462	.0001017934
4700	431.80	.4365462205	.0000974557
5000	435.44	.5248245431	.0001098089
5200	436.66	.5562461340	.0001117087
5500	436.14	.5427324149	.0001028012
5800	438.26	.5990105336	.0001073604
6000	437.88	.5886871602	.0001018589
6400	439.62	.6368558959	.0001030605
6500	440.24	.6545959891	.0001042444
7000	441.94	.7049173481	.0001039788
7400	443.46	.7521604400	.0001047660
7500	443.60	.7566261572	.0001039402
8000	444.46	.7845047860	.0001008434
8500	446.96	.8702617949	.0001051112
9000	448.44	.9247270578	.0001053287
9500	449.42	.9624964797	.0001037236
10000	450.32	.9984859696	.0001021006
10500	452.32	1.0834266462	.0001053975
11000	453.22	1.1241378313	.0001042854
12200	455.68	1.2446947938	.0001039026
12500	455.50	1.2353634664	.0001006042
13000	455.58	1.2394999769	.0000969917
13500	459.22	1.4484953823	.0001090781

Zeit (s)	M (mm)	$\ln A-E/M-E$	k (1/s)
14000	459.68	1.4783096450	.0001072837
16500	462.58	1.6900058105	.0001038123
17000	463.38	1.7572580375	.0001047269
17500	463.74	1.7890628383	.0001035371
18000	464.32	1.8425317946	.0001036327
18500	464.38	1.8482298157	.0001011098
19000	466.02	2.0180583082	.0001074610
19500	467.12	2.1506227386	.0001115501
20000	466.46	2.0689952446	.0001046033
20600	467.12	2.1506227386	.0001055290
21000	467.52	2.2035451401	.0001060445
23000	467.46	2.1954260157	.0000963775
23500	467.78	2.2395102888	.0000962012
24000	467.96	2.2651893032	.0000952583
25000	468.18	2.2974975464	.0000927179
25500	468.90	2.4111845049	.0000953812
26000	468.88	2.4078456036	.0000934018
28200	469.04	2.4348742760	.0000870237
28600	472.42	3.2994437229	.0001162617
29000	472.80	3.4672371791	.0001204762
33700	473.36	3.7808947380	.0001129318
34000	473.38	3.7941399647	.0001123210
43000	474.08	4.4227486241	.0001033849

$$k = .0001050845 \pm .0000005509 / s$$

$$t(\text{korrr}) = 220 \pm 260 s$$

Tabelle 12: Umsetzung von $\underline{45}$ mit MGA bei 69,89 °C; Molver-
hältnis $\underline{45}$: MSA = 1 : 10

$$h_o = A = 427,02 \text{ mm}, \quad h = E = 479,34 \text{ mm}, \quad h_t = M$$

Zeit (s)	M (mm)	ln A-E/M-E	k (1/s)
200	430.74	.0737551762	.0001300314
400	434.48	.1538321780	.0002005085
600	437.68	.2278372713	.0002355612
800	440.56	.2994740573	.0002565725
1000	443.46	.3771986699	.0002758893
1200	445.84	.4458332683	.0002844757
1400	447.68	.5023246526	.0002842472
1600	449.14	.5495367827	.0002793482
1800	451.14	.6180567292	.0002851854
2000	452.88	.6817445484	.0002879949
2200	454.18	.7321232753	.0002851824
2400	455.72	.7952848963	.0002873959
2600	457.26	.8627064857	.0002907466
2800	458.28	.9100032004	.0002873201
3000	459.40	.9646509426	.0002864837
3200	460.82	1.0385274779	.0002911315
3500	462.14	1.1124693233	.0002876671
3800	463.42	1.1898025267	.0002855153
4000	464.42	1.2546761123	.0002872946
4200	465.92	1.3606325756	.0002979132
4500	466.88	1.4348551937	.0002948003
4800	467.18	1.4592268306	.0002824012
5000	467.38	1.4758109586	.0002749679
5300	469.94	1.7166690178	.0003029125
5500	470.88	1.8220295335	.0003105444
6000	471.90	1.9505078583	.0003063363
6500	472.84	2.0855765302	.0003037006
7000	473.94	2.2709797535	.0003082550
7500	474.42	2.3640701766	.0003004966
8000	474.28	2.3360122238	.0002791865
8900	475.20	2.5366829193	.0002737267
9000	475.20	2.5366829193	.0002708045
10000	476.16	2.8004975103	.0002701302

$$k = .0002883467 \pm .0000020491 / s$$

$$t(\text{korrr}) = -367 \pm 84 s$$

Tabelle 13: Umsetzung von 45 mit MSA bei 79,03 °C; Molver-
hältnis 45 : MSA = 1 : 10

$$h_o = A = 468,74 \text{ mm}, \quad h = E = 522,44 \text{ mm}, \quad h_t = M$$

Zeit (s)	M (mm)	ln A-E/M-E	k (1/s)
100	478.14	.1924283244	.0004653235
200	486.10	.3904939385	.0007604013
300	490.76	.5277274345	.0008601400
400	494.38	.6490679268	.0009096490
500	497.10	.7510288266	.0009231653
600	499.70	.8592875131	.0009406163
700	501.44	.9388905637	.0009263509
800	503.30	1.0316326154	.0009264469
900	504.78	1.1121108063	.0009164213
1000	506.06	1.1873519230	.0009039351
1100	507.08	1.2516462737	.0008854714
1200	508.52	1.3500863466	.0008920077
1300	509.30	1.4077519884	.0008724636
1400	510.16	1.4754410787	.0008610502
1500	511.04	1.5497996461	.0008545731
1600	512.02	1.6396859651	.0008568876
1700	512.98	1.7363406184	.0008623337
1800	513.90	1.8386519937	.0008699409
1900	514.78	1.9474010177	.0008797690
2000	515.36	2.0261390938	.0008757756
2100	515.92	2.1085386255	.0008736302
2200	516.32	2.1718509049	.0008640617
2300	516.68	2.2324755268	.0008541971
2400	517.30	2.3463599220	.0008646870
2500	517.78	2.4443975533	.0008687989
2600	518.36	2.5773160130	.0008846005
2700	518.26	2.5531017549	.0008472111
2800	519.06	2.7655372920	.0008882302
2900	519.34	2.8520108900	.0008874991
3000	519.38	2.8649980855	.0008646345

$$k = .0008826624 \pm .0000048518 / s$$

$$t(\text{korrr}) = -313 \pm 21 s$$

3. Abschätzung der Bildungsenthalpien

48



$$\Delta H_H = -95,5 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H^f_{C_6H_{12}} = -29,5 \text{ kcal/mol}$$

Es ergibt sich hieraus für das Bicyclo[2.2.0]hex-2-en (48)
eine Bildungsenthalpie von

$$-29,5 \text{ kcal/mol} - (-95,5 \text{ kcal/mol}) = \underline{\underline{66,0 \text{ kcal/mol}}}$$



34

$$\Delta H_{C_6H_6} = 19,8 \text{ kcal/mol}$$

$$- 2 C_B - H = - 6,4$$

$$\Delta H_{2.2.0} = 66,0$$

$$- 2 C_D - H = \underline{\underline{- 6,2}}$$

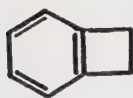
$$\underline{\underline{73,2 \text{ kcal/mol}}}$$



45

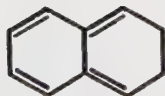
Hydrierwärme $C_{10}H_8$: -79,80 kcal/mol

$$\begin{aligned}
 \Delta H^f_{C_{10}H_{18}} & \\
 8 C - (H_2) (C_2) &= -39,44 \\
 2 C - (H) (C_3) &= -3,80 \\
 - C_B - H &= -6,6 \\
 H^f_{2:2.0} (kor.) &= \underline{59,8} \\
 &= \underline{\underline{89,7 \text{ kcal/mol}}}
 \end{aligned}$$



Benzocyclobuten

$$\begin{aligned}
 \Delta H^f_{C_6H_6} &= 19,8 \text{ kcal/mol} \\
 - 2 C_B - H &= 6,4 \\
 2 C_B - C &= 11,02 \\
 2 C - C_B, C, H_2 &= \underline{-9,72} \quad (\text{RS. Cyclobuten:} \\
 &= \underline{\underline{44,5 \text{ kcal/mol}}} \quad 29,8)
 \end{aligned}$$

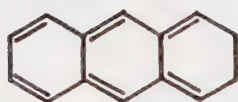


37

Für o-Chinodimethan 2: $\Delta H^{\circ} = 58,06 \text{ kcal/mol}$

Abänderung durch

$$\begin{aligned}
 - 2 C_D - H &= - 6,4 \text{ kcal/mol} \\
 2 C_D - C &= 10,5 \\
 2 C - (H_2)(C_D)(C) &= - 9,52 \\
 \text{Ringsp. Cyclohexa-1,3-dien} &= \underline{0,5} \\
 &\underline{\underline{53,1 \text{ kcal/mol}}}
 \end{aligned}$$



46

$$\begin{aligned}
 \Delta H_f^0 (\underline{\underline{37}}) &= 53,1 \text{ kcal/mol} \\
 - 2 C_D - (C_D)(H) &= -13,4 \\
 2 C_D - (C_D)_2 &= 9,2 \\
 4 C_D - (C_D)(H) &= \underline{27,1} \\
 &\underline{\underline{76,0 \text{ kcal/mol}}} \quad *)
 \end{aligned}$$



3b

Hydrierwärme $C_{10}H_8$

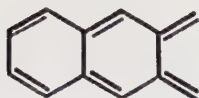
- 79,80 kcal/mol

Ansonsten Beiträge wie beim

Benzocyclobuten: 63,4 kcal/mol

*)

s. auch 3, Seite 131



3

ausgehend von o-Chinodimethan 2: 58,06 kcal/mol

ergibt sich

$$- 2 C_D - (C_D)(H) = -13,4$$

$$2 C_D - (C_D)_2 = 9,2$$

$$- 4 C_D - (C_D)(H) = \underline{27,1}$$

$$\underline{\underline{81,0 \text{ kcal/mol}}}$$

*)

*)

Es ist hierbei nicht die aromatische Resonanzenergie berücksichtigt.

Lebenslauf

20.7.43 geboren in Schwaighöfen/Ostpr. als Sohn
des Polizeibeamten Willi Klewer und seiner
Ehefrau Lisbeth, geb. Berger

April 1950 eingeschult in die Volksschule in Tönsholte
bei Dorsten

April 1954 Wechsel zur Realschule in Gladbeck

März 1960 mittlere Reife

ab April 1960 Höhere Handelsschule in Gladbeck

April 1961 Chemielaborantenlehre bei den Chem. Werken
Hüls in Marl

Okt. 1964 Laborantenprüfung, anschließend bis
März 1965 Laborantentätigkeit

März 1965 Aufnahme des Studiums für Chem. Technik an
der Staatl. Ingenieurschule in Mannheim

März 1968 Abschluß als Ing. (grad.)

April 1968 Industrietätigkeit als Ingenieur bis
Nov. 1971 anschließend Studium der Chemie an der Uni-
versität in Bochum

Okt. 1973 Diplom-Chemiker Vorprüfung an der Universi-
tät zu Bochum

April 1975 Diplom-Chemiker Hauptprüfung an der Univer-
sität zu Bochum

2.6.75 bis 24.12.75 Diplomarbeit in der Abteilung für Chemie
der Ruhruniversität Bochum unter Anleitung
von Herrn Prof. W. R. Roth

Februar 1976 bis
März 1979

Anfertigung der Doktorarbeit unter
Anleitung von Herrn Prof. W. R. Roth

